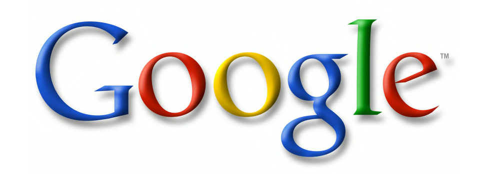
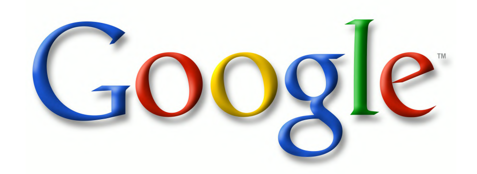
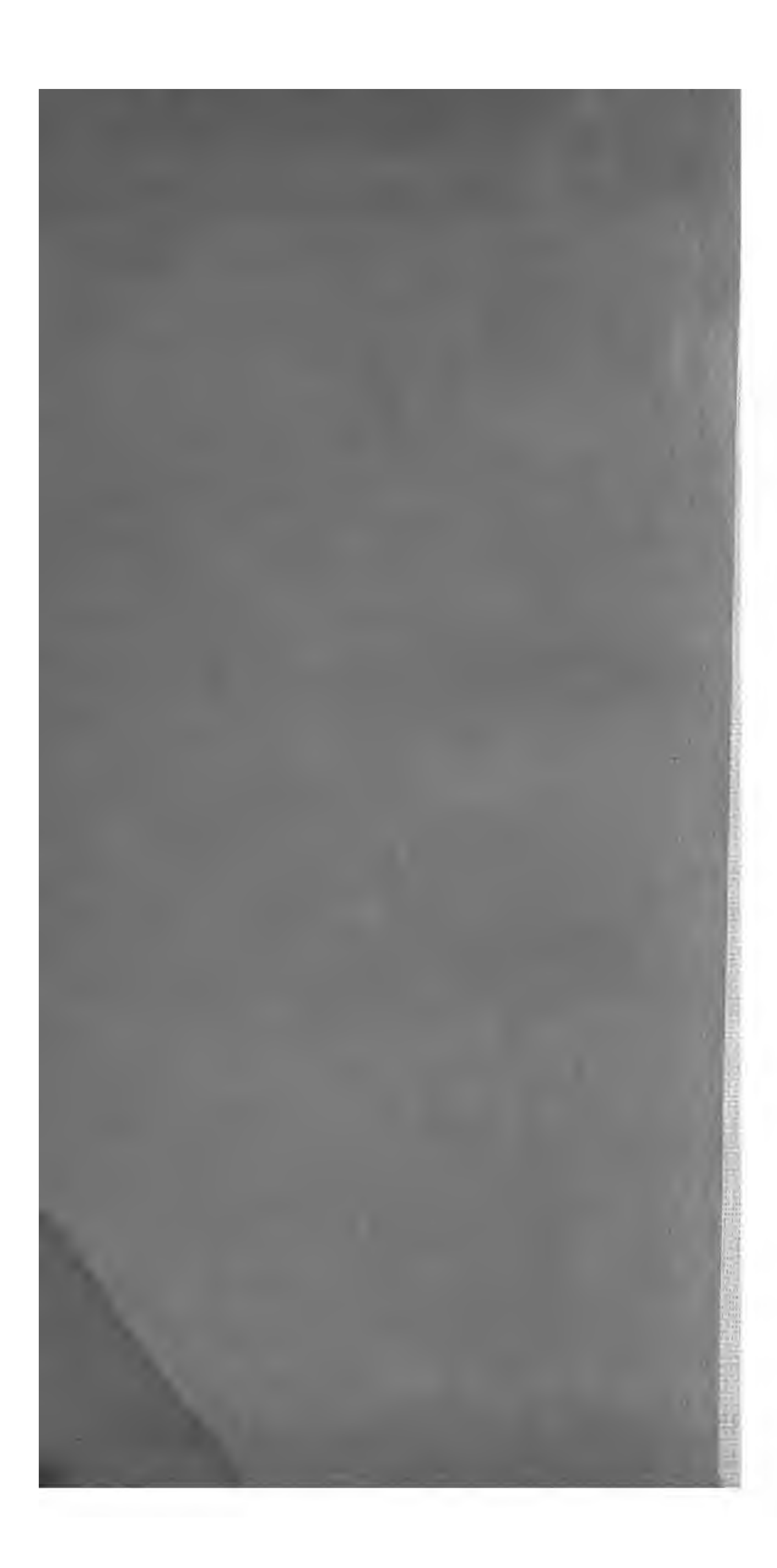





3 3433 06907052 6



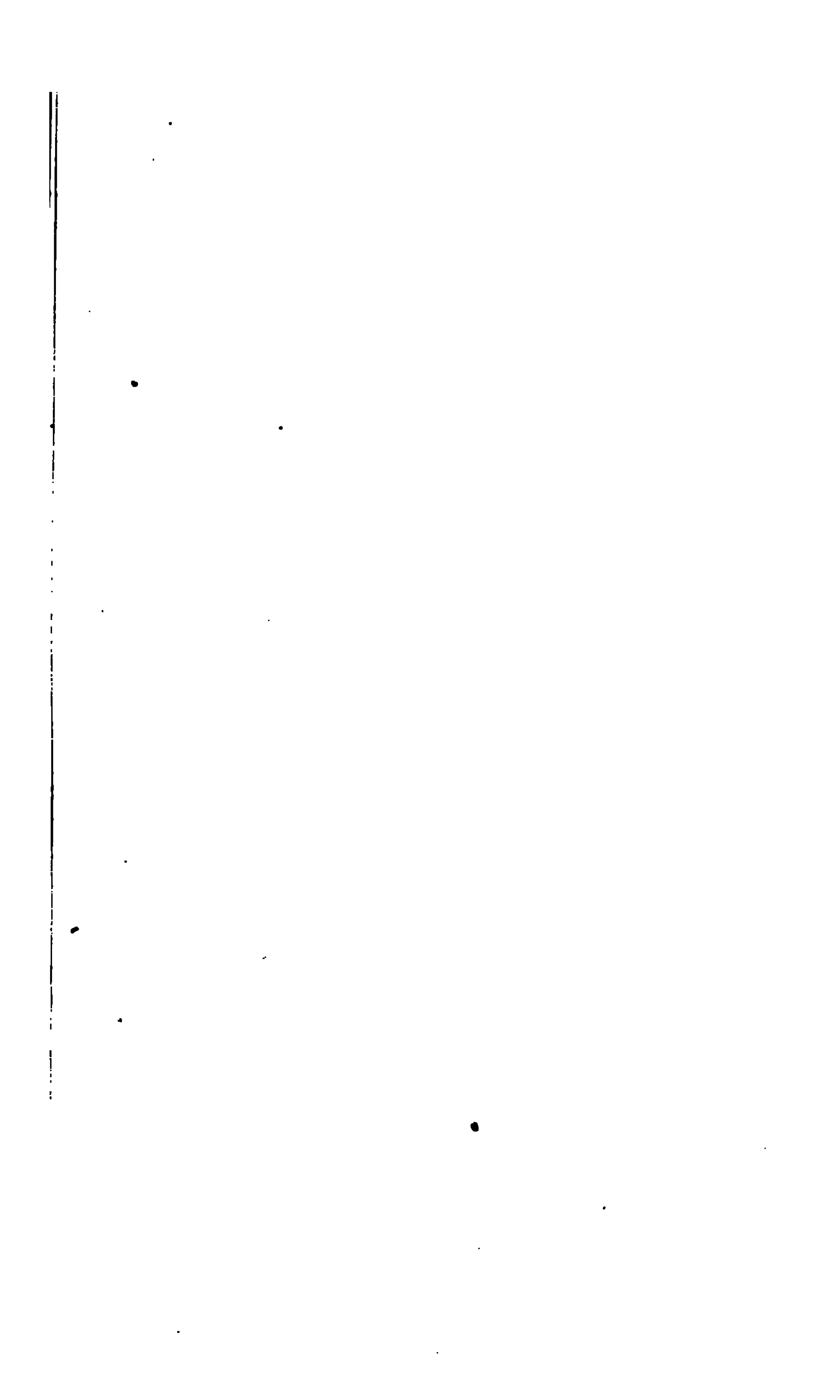














JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

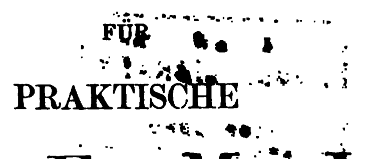
JAHRGANG 1863.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL



FÜR PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

ACHT UND ACHTZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des acht und achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

eber Substitution von Metallen in deren Sauerstoffsalzen durch elektronegative Körper.

Unter dem in der Ueberschrift angedeuteten Gesichts-
ınkte theilt Schützenberger das Resultat einer Ver-
chsreihe mit, in welcher er die Salze einiger organischer
iuren, namentlich der Essigsäure, derartig zersetzte, dass
ɜr empirischen Zusammensetzung nach an die Stelle des
etalls im Salze entweder Chlor, oder Jod, oder Brom,
ler Cyan eingetreten war. Diese Zersetzung bewerk-
elligte er meistens mittelst der Chlorüre der Halogene,
ɜim Cyan mittelst Jodcyans. Die schematische Vorstellung
ɜs Verf. beim Beginn seiner Versuche lässt sich beispiels-
eise durch die Formel

$$\underset{\text{essigs. Natron}}{C_4H_3NaO_4} + JCl = NaCl + \underset{\text{essigs. Jod}}{C_4H_3JO_4}$$

ɜranschaulichen. So einfach aber scheint die Reaction nie
ı verlaufen, und da er dem wirklichen Endproduct eine
. Multipeln ausgedrückte Formel erthielt, welche natürlich
ıch eine andere Anordnung der Elementarbestandtheile
ızunehmen gestattet, so wollen wir hier, ohne dadurch
ɜm Verf. in seiner Ansicht beizustimmen, seine Formeln
iedergeben, wie er sie aufgestellt hat.

Den Ausgangspunkt der Experimente bildete (*Compt.
ɜnd. t. LII*, *p.* 135) die Einwirkung der *wasserfreien Essig-
ture* auf *wasserfreie unterchlorige Säure.* Beide wurden im
'erhältniss gleicher Aequivalente in sehr niedriger Tem-

peratur zusammengebracht, wobei sie eine rothe Mischung darstellen, die sich bald ohne besondere Erscheinung entfärbte. Ein Ueberschuss unterchloriger Säure liess sich bei $+30^0$ wegjagen und dann zeigte die Flüssigkeit die Zusammensetzung $C_4H_3O_3 + ClO$ oder $C_4H_3ClO_4$, also Isomerie mit der Monochloressigsäure, aber von dieser ganz abweichende Eigenschaften. Der Verf. nennt sie *essigsaures Chlor*. Sie verhält sich wie man es von einem Gemisch wasserfreier Essigsäure und unterchloriger Säure erwarten würde: beständig in Eis und im Dunkeln, zerlegt sie sich am Licht allmählich, bei 100^0 mit Explosion in Chlor, Sauerstoff und wasserfreie Essigsäure; mit Wasser bildet sie sogleich die Hydrate seiner beiden Zusammensetzungsbestandtheile. Von Quecksilber wird sie heftig, von Zink langsam angegriffen; im ersteren Fall unter Bildung von essigsaurem Quecksilberoxyd, etwas Calomel und freiem Chlor, im zweiten Fall unter Entstehung von Chlorzink und essigsaurem Zinkoxyd.

Jod löst sich in der Flüssigkeit unter Chlorentwickelung zu einer farblosen krystallinisch sich ausscheidenden Substanz, welche der Verf. essigsaures Jod nennt, und weiter unten ausführlicher besprochen werden soll. Auch durch Einwirkung von Chlorjod, JCl, auf trocknes essigsaures Natron bildet sich dieselbe Verbindung, wenn nicht Chlorjod im Ueberschuss ist, widrigenfalls auch Kohlensäure und Chlormethyl entstehen:

$$C_4H_3NaO_4 + 2.JCl = NaCl, J_2, C_2O_4 \text{ und } C_2H_3Cl.$$

Brom löst sich im „essigsauren Chlor" unter allmählicher Austreibung des Chlors und bildet eine farblose Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden von selbst explodirt und durch Jod ebenso wie das essigsaure Chlor zersetzt wird.

Schwefel löst sich heftig im essigsauren Chlor unter Ausscheidung von schwefliger Säure, Chlor, Schwefel und Essigsäureanhydrid:

$$2(C_4H_3ClO_4) + 2.S = 2.C_4H_3O_3, S, \ddot{S} \text{ und } Cl_2.$$

Eine Substitution des Schwefels an Stelle des Natriums gelingt auch nicht, wenn Chlorschwefel, SCl, mit essig-

saurem Natron in Wechselwirkung gesetzt wird, vielmehr entsteht auch hier so vollständig wasserfreie Essigsäure, dass der Verf. diese Methode für ihre Darstellung empfiehlt.

Buttersaures Natron wird durch Chlorjod auf ähnliche Weise wie das essigsaure Salz zerlegt, es bilden sich *buttersaures Jod* und Chlornatrium, wenn nicht etwa 2 Aeq. JCl auf 1 Aeq. $C_8H_7NaO_4$ genommen werden. Im letzteren Fall bilden sich Kohlensäure und Chlorpropyl (Chlortrityl), $C_8H_7NaO_4 + 2.JCl = C_2O_4, C_6H_7Cl, NaCl$ und J_2. Wird das buttersaure Jod für sich erhitzt, so zerfällt es in $2\ddot{C}$, 2J und buttersauren Propyläther, $C_8H_7(C_6H_7)O_4$, mit Wasser dagegen in Jod, Jodsäure und Buttersäure:

$$10.C_8H_7JO_4 + 10\dot{H} = 8J, 2\dddot{\dot{J}}, 10.C_8H_8O_4.$$

Benzoësaures Natron und Chlorjod liefern beim Erhitzen Kohlensäure, Jod und eine in Wasser und Kalilauge unlösliche Flüssigkeit, welche bei der Destillation in ein farbloses Liquidum von 200° Siedepunkt (wahrscheinlich Jodphenyl) und in eine feste dem Naphthalin gleichende Substanz zerfällt.

Das *essigsaure Jod*, dessen Darstellungsweisen oben angeführt sind, kann nur durch Zersetzung des essigsauren Chlors vermittelst Jod in der für die Analyse geeigneten Reinheit gewonnen werden (*Compt rend. t. LIV, p.* 1026), und zwar am zweckmässigsten durch Einleiten von unterchlorigsaurem Gas in abgekühltes Essigsäureanhydrid, welches Jod suspendirt enthält. Sobald das Jod in Lösung gegangen ist, setzen sich aus der dunkelgelben Flüssigkeit lange Nadeln ab, die sich bei weiterem Einleiten von unterchloriger Säure unter Entwickelung von viel Chlor wieder lösen. Schliesslich tritt Entfärbung ein und bald scheiden sich reichliche körnige Krystalle aus, die man durch Waschen und Umkrystallisiren aus wasserfreier Essigsäure rein in kurzen Prismen wieder erhält. Am Licht färben sie sich augenblicklich braun und zerfliessen, bei 100° zersetzen sie sich langsam, bei 140° mit Explosion. Sie bestehen aus $C_{12}H_9JO_{12}$, in 100 Th.:

	Berechnet.							
C	23,68	22,21				22,78		22,30
H	2,96	2,83				2,95		2,83
O	31,57	—				—		—
J	41,77	—	41,41	41,24	42,28	—	42,83	—

Als rationelle Formel giebt der Verf. $\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\J\end{matrix}\right\}O_6$, betrachtet also darin das Jod als dreiatomiges Radical. Demgemäss stellt er folgende Gleichungen für die Bildung auf:

$$3.C_4H_3ClO_4 + 2J = \left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\J\end{matrix}\right\}O_6 + JCl_3.$$

$$3.C_4H_3ClO_4 + JCl_3 = \left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\J\end{matrix}\right\}O_6 + Cl_6.$$

$$3.C_4H_3ClO_4 + 3.JCl = \left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\J\end{matrix}\right\}O_6 + 3.NaCl + J_2.$$

In der Wärme zersetzt sich das essigsaure Jod in Kohlensäure, Jodmethyl und essigsaures Methyloxyd,

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\J\end{matrix}\right\}O_6 = 4\ddot{C}, C_2H_3J \text{ und } \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die oben erwähnten Nadeln, welche der Entstehung des essigsauren Jods vorangehen, zersetzen sich sehr leicht an der Luft wie im Vacuo und hinterlassen essigsaures Jod. Sie explodiren beim Erwärmen und geben dabei Chlorjod, Kohlensäure und essigsaures Methyloxyd, werden durch essigsaures Jod und Chlor zersetzt, lösen sich in Wasser ohne Jodausscheidung und scheinen demnach aus

$$2.\left(\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\J\end{matrix}\right\}O_6\right) + JCl_3$$

zu bestehen.

Das Verfahren, aus essigsaurem Silberoxyd und Jodcyan *essigsaures Cyan* zu bereiten (*Compt. rend. t. LII, p.* 139) lieferte kein gut charakterisirtes Product. Dagegen bildete sich bei Vermischen von gut abgekühltem Chloracetyl und Cyansilber eine pulvrige Masse, die erst zwischen 90 und 100° gasige Producte ausgab, nämlich Kohlensäure, ein stark stechend riechendes farbloses Liquidum von 80—85° Siedepunkt und schöne Krystallnadeln (bei höherer Temperatur). Das Liquidum betrachtet der Verf. als Gemenge von essigsaurem Cyan und Methylcyanür, weil es sich mit Wasser unter Aufbrausen in Kohlensäure und Acetamid

zerlege ($C_4H_3CyO_4 + 2\dot{H} = 2\ddot{C} + C_4H_5NO_2$), und aus der wässrigen mit Chlorcalcium behandelten Lösung das Methylcyanür sich abdestilliren lässt. Das letztere entsteht nach der Gleichung: $C_4H_3CyO_4 - C_2O_4 = C_4H_3N$. Weil die von der Einwirkung des Chloracetyls auf Cyansilber resultirende Masse trocken und das essigsaure Cyan flüssig ist, so nimmt der Verf. an, dass zuerst eine feste Modification des letzteren entsteht, die bei der Erwärmung in die flüssige Verbindung übergehe.

Die Abscheidung des Methylcyanürs vom essigsauren Cyan durch Destillation hat der Verf. nicht zu bewerkstelligen vermocht, da deren Siedepunkte zu nahe bei einander liegen, er hat aber bemerkt, dass die ersten Destillatantheile mehr Essigsäure enthalten, als die letzten, und meint, bei grösseren Mengen sei die Trennung durch fractionirte Destillation wohl ausführbar. Die Analysen dieses Gemenges wiesen aus, dass ungefähr gleiche Theile Methylcyanür und essigsaures Cyan darin enthalten seien.

Die oben erwähnten Krystalle, das spätere Destillationsproduct nach der Flüssigkeit, lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schmelzen bei 70° und kochen bei 225°, schmecken süss, entwickeln mit kochender Kalilauge Ammoniak und haben die Zusammensetzung des Diacetamids, $C_8H_7NO_4$. Dieses musste nach dem Verf. durch Einwirkung von essigsaurem Cyan auf Essigsäurehydrat entstanden sein: $C_4H_3CyO_4 + C_4H_4O_4 - C_2O_4 = C_8H_7NO_4$.

Auf ähnliche Weise wie zuvor angeführt, zersetzt sich auch das Product von der Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Cyansilber in Kohlensäure und Phenylcyanür. Angenommen es entstehe zuerst benzoësaures Cyan, so ist die Zersetzung diese: $C_{14}H_5CyO_4 = C_2O_4 + C_{12}H_5Cy$.

In naher Beziehung zu den bisher angeführten Versuchen stehen Experimente, welche Schützenberger und Sengenwald (*Compt. rend. t. LIV, p.* 197) über Einwirkung des Chlorjods auf nitrobenzoësaures Natron anstellten. Sie fanden, dass die nach freiwilliger Erwärmung entstandene Masse bei trockner Destillation unter Kohle-

säureentbindung zerfällt, und zwar liefert das nitrobenzoësaure Gemenge im Rückstand Chlornatrium, Nitrobenzoësäure und ein in Kalilauge unlösliches öliges Gemisch von Monojodnitrobenzin und einer krystallisirbaren Substanz, die noch nicht näher untersucht ist. Das *Monojodnitrobenzin* ist eine gelbe in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von starkem Bittermandelölgeruch. Das brombenzoësaure Gemenge lässt im Rückstand Jod, Brombenzoësäure und ein öliges Gemisch von Monojodbenzin und einer bei 300⁰ siedenden Flüssigkeit, die durch weingeistige Kalilösung in brombenzoësaures und phenylsaures Kali zerfällt, also aus brombenzoësaurem Phenyloxyd besteht.

Die Entstehung des Jodnitrobenzins erklärt sich aus dem nitrobenzoësaurem Jod folgendermaassen:

$$C_{14}H_4(NO_4)NaO_4 + JCl = C_{14}H_4(NO_4)JO_4 + NaCl.$$
$$C_{14}H_4(NO_4)JO_4 - C_2O_4 = C_{12}H_4(NO_4)J.$$

Die Bildung des brombenzoësauren Phenyloxyds findet aus dem brombenzoësauren Jod so statt:

$$2.C_{14}H_4BrJO_4 - (C_2O_4 + J_2) = C_{14}H_4(C_{12}H_5)BrO_4.$$

Phenylsäure und *Chlorjod* wirken sehr energisch auf einander und entwickeln grosse Mengen Chlorwasserstoff. Das Product der Einwirkung lässt sich, nachdem man es zuvor durch Auflösen in Kali und Zusatz von Salzsäure von einer Quantität Jod befreit hat, durch Destillation im Vacuo in zwei Theile scheiden, eine Flüssigkeit und einen festen brüchigen amorphen Stoff. Die Flüssigkeit ist *Monojodphenylsäure*, farblos, syrupsdick, schwerer als Wasser und unlöslich darin, löslich in Alkohol und Aether, von anhaltendem Geruch, mit Alkalien unkrystallinische Salze bildend.

Der feste Körper ist *Bijodphenylsäure*, farblos, bei 110⁰ schmelzend, wie die vorige riechend, sehr wenig in Wasser, besser in weingeistigem Wasser löslich und daraus in feinen Nadeln krystallisirend. Sie löst sich in Alkohol, Aether und den Alkalien, indem sie mit letzteren leicht lösliche Salze bildet. Durch Erhitzen zersetzt sie sich in Jod und Rosolsäure.

Die Bildung dieser beiden Jodverbindungen erklärt sich so:

$$C_{12}H_6O_2 + JCl = C_{12}H_5JO_2 + HCl.$$
$$C_{12}H_6JO_2 + JCl = C_{12}H_4J_2O_2 + HCl.$$

II.

Ueber Bildung und Zersetzung der Aether.

Während die Verwandtschaftsgesetze, welche die Bildung und Zersetzung der Salze beherrschen, seit langer Zeit wohl bekannt sind, hat man nur unsichere Kenntnisse über die bei der Bildung und Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten obwaltenden Gesetzmässigkeiten. Durch eine grosse Reihe Versuche haben Berthelot und Péan de St. Gilles diese zu ermitteln gesucht (*Compt. rend. LIII*, 474; *LIV*, 1263; *LV*, 39. 210. 324), und wir theilen das Resultat ihrer Versuche nachstehend mit.

1) Wenn ein Alkohol und eine Säure in gleichen Aequivalenten auf einander wirken und man entfernt nicht das bei dieser Einwirkung nothwendig sich bildende Wasser aus der Reactionssphäre, so geht zwischen beiden niemals eine vollständige Verbindung vor sich, wie lange sie auch mit einander in Berührung bleiben. Es tritt schliesslich ein Gleichgewichtszustand ein, hervorgerufen durch die Zersetzungswirkung des entstandenen Wassers. Das Gleiche findet im umgekehrten Sinn statt, wenn man die aus derselben Säure und demselben Alkohol bestehende Aetherart, mit 2 Aeq. Wasser vermischt, denselben Bedingungen des Versuchs aussetzt. Entfernt man aber in dem Experiment der Aetherbildung das während derselben entstehende Wasser, indem man z. B. Aethal und Stearinsäure in eine offene Röhre bringt, die in eine andere mit wasserfreiem Baryt versehene eingeschmolzen wird, so neutralisiren sich Alkohol und Säure vollständig.

2) Die Quantität einer und derselben Säure, welche man mit verschiedenen Alkoholen — innerhalb gleicher

Aequivalente — in Wechselwirkung setzt, ätherificirt sich in den abweichendsten Fällen zu keinem grösseren Betrag, als zwischen 75 und 62 p.C. ihrer anwesenden Menge, im Mittel zu 68 p.C. Ein Gleiches findet statt bei einem und demselben Alkohol, der mit verschiedenen Säuren behandelt wird. Es scheint demnach die individuelle Natur sowohl des Alkohols als der Säure gleichgültig zu sein, und diess gilt auch für solche Fälle, in denen Säure und Alkohol in anderen als gleichen Atomgewichten mit einander vermischt sind. Eine Ausnahme machen nur die mehratomigen Alkohole, wenn sie auf mehrere Atome einer Säure einwirken. [Die Angaben unter 5 stimmen damit nicht überein. D. Red.]

3) Die Einwirkung gleicher Aequivalente eines Alkohols und einer Säure geht *bei niedriger Temperatur langsamer* vor sich als bei höherer, sie ist aber *im Beginn schneller*, als wenn sie sich ihrer Grenze nähert. In Bezug auf die Menge der ätherificirten Säure und den Gang des Processes finden nach der Natur der verschiedenen Substanzen Unterschiede statt.

Belege dafür:

Gleiche Aequivalente zwischen 0—25°

Essigsäure und Aethylalkohol		Valeriansäure und Aethylalkohol	
gaben in			
Tagen.	procentige Menge ätherificirter Säure.	Tagen.	procentige Menge ätherificirter Säure.
15	10	22	3,2
22	14,0	72	18,0
70	37,3	128	21,8
72	38,3	184	22,8
128	46,8	277	31,4
154	48,1		
277	53,7		
368	55,0		

Gleiche Aequivalente Essigsäure und Aethylalkohol lieferten

in 4	Stunden	bei 100°	25,8	p.C.	ätherificirter	Säure,
„ 5	„	„ „	31,0	„	„	„
„ 9	„	„ „	41,2	„	„	„
„ 15	„	„ „	47,4	„	„	„
„ 32	„	„ „	55,7	„	„	„
„ 60	„	„ „	59,0	„	„	„

in 83	Stunden	bei 100°	60,6	p.C.	ätherificirter Säure,
„ 150	„	„ „	65,0	„	„ „
„ 3	„	„ 170°	64,1	„	„ „
„ 42	„	„ „	66,5	„	„ „
„ 22	„	„ 200°	66,4	„	„ „

also: 3 Stunden von 170° wirken ebenso wie 150 Stunden von 100° und mehr als 1 Jahr gewöhnlicher Temperatur.

Im Allgemeinen steht die Schnelligkeit der Verbindung zwischen dem Alkohol und einer Säure der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ im umgekehrten Verhältniss zu ihrem Atomgewicht und ihrem Siedepunkt; je höher die beiden letzteren sind, desto langsamer ätherificirt sich die Säure. Die mehrbasigen Säuren, deren Atomgewicht denen einer einbasigen Säure vergleichbar ist, ätherificiren sich schneller als die letztere: so z. B. verglichen mit der Essigsäure (Aeq. = 60) die Weinsäure (= $\frac{150}{2}$) und Citronensäure ($\frac{192}{3}$).

4) Wenn Aethyl- und Amylalkohol *in gleichen Aequivalenten* mit derselben Säure (Essigsäure) gemischt werden, so ätherificiren sich *in gleichen Zeiten bei niedrigeren wie bei höheren Temperaturen gleiche Mengen Alkohols.* Aehnlich ist das Verhältniss auch bei dem Aethal, aber *verschieden* bei denjenigen Alkoholen, welche *nicht zu derselben Reihe* gehören.

Belege dafür:

Es ätherificirten sich	Aethyl-,	Amyl-,	Aethal-,	Cholesterin-,	Menthol- Alkohol.
in 22 Tagen bei gewöhnlicher Temp.	14,0	12,6			
in 72 Tagen bei gewöhnlicher Temp.	38,3	37,2			
in 128 Tagen bei gewöhnlicher Temp.	46,8	45,0			
in 154 Tagen bei gewöhnlicher Temp.	48,1	47,6			
in 277 Tagen bei gewöhnlicher Temp.	53,7	55,5			
in 4 Stunden bei 100°	24,9	25,0	38,7	17,2	
in 9 Stunden bei 100°	41,2		63,7	34,1	
in 40 Stunden bei 100°	59,8				
in 10 Stunden bei 100°	43,7				

Das Glycerin, ein mehratomiger Alkohol, verbindet sich mit der Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur viel schneller als der Aethylalkohol.

5) Bei Anwendung mehrerer Aequivalente Alkohol auf 1 Aeq. Säure oder mehrerer Aeq. Säure auf 1 Aeq. Alkohol stellen sich folgende Resultate heraus:

Das Maximum an Aether, welches gebildet werden kann, ist aus

1 Aeq. Essigs. + 1 Aeq. Alkohol	66,5	1 Aeq. Alkohol + 2 Aeq. Essigsäure	85,8
1 Aeq. Essigs. + 2 Aeq. Alkohol	82,8	1 Aeq. Alkohol + 2,9 Aeq. Essigsäure	88,0
1 Aeq. Essigs. + 3 Aeq. Alkohol	90,7	1 Aeq. Alkohol + 5 Aeq. Essigsäure	96,6

Die Schnelligkeit der Aetherificirung ist in den Gemischen mit dem geringeren Alkoholgehalt anfangs viel grösser, als in den mit grösserem Alkoholgehalt, in letzteren aber wird sie gegen das Ende der Operation viel bedeutender gegenüber den ersteren. Diess beurtheilt man nach der Menge verbundener Substanz, die sich in jeder Stunde während eines Intervalls im Mittel gebildet hat.

Es wurden von 100 Th. Säure bei 100° ätherificirt, wenn sie gemischt war mit verschiedenen Aeq. Alkohol:

	1 Aeq. Alkohol		2 Aeq. Alkohol		5 Aeq. Alkohol	
		Grenze.		Grenze.		Grenze.
in 4 Stunden	25,8	38,8	27,8	33,8	17,5	19,3
„ 15 „	47,4	71,3	44,0	53,2	31,3	34,5
„ 83 „	60,6	91,1	72,2	87,1	72,2	79,4

Für den Fall, dass eine gewisse Menge Säure ätherificirt werden soll, ist es also vortheilhaft, 2 Aeq. Alkohol anzuwenden, weil in solchem Gemisch die Schnelligkeit bei gleich reichlicher Menge des Endproducts überwiegt.

Der Gang der Operation, wenn mehrere Aeq. Säure auf 1 Aeq. Alkohol wirken ist derartig, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Menge zwischen 1 und 3 Aeq. Säure keine wesentlich grössere Geschwindigkeit bemerken lässt, aber bei 5 Aeq. sehr augenfällig. Für den Fall, dass daher eine gewisse Menge Alkohol so vollständig und schnell als

möglich ätherificirt werden soll, ist es zweckmässig, einen Ueberschuss von Säure zu wählen, was ja auch bisher in der Praxis gewöhnlich zu geschehen pflegt.

Belege dafür:

Es wurden von 100 Th. Säure bei gewöhnlicher Temperatur, im Gemenge mit 1 Aeq. Alkohol ätherificirt, wenn das Gemenge enthielt:

in Tagen.		Grenze.		Grenze.		Grenze.		Grenze.
10	8,7	12,9	7,8	9,1	8,9	9,7	24,7	25,5
19	12,1	18,2	13,4	15,6	15,0	17,0	—	—
41	20,0	30,2	24,6	18,7	24,2	27,5	43,4	44,9
64	25,0	37,7	31,4	36,5	30,0	34,0	50,8	52,5
103	34,5	51,8	45,0	52,5	50,7	57,7	66,3	68,5
137	42,1	63,4	53,7	63,6	63,4	70,4	81,4	84,1
167	47,4	71,2	61,8	72,0	69,1	77,7	87,5	90,4
190	49,6	74,7	64,6	74,1	74,9	84,2	97,0	100,0
bei 100°:								
in Stund.								
4	25,8	38,8	47,1	54,9			57,6	59,4
15	47,4	71,3	74,4	86,7			96,6	100,0
83	60,6	91,1	79,2	92,5			96,6	100,0

6) Die Flüssigkeit, welche zur Aetherbildung gedient hat, besteht stets aus der gebildeten zusammengesetzten Aetherart, aus unverbundenen Antheilen von Säure und Alkohol und aus Wasser, welches in Folge der Entstehung der Aetherart sich bildete. Es musste also auch durch den Versuch festgestellt werden, welchen Einfluss diese genannten Bestandtheile bei der Aetherificirung ausüben.

Wird 1 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Alkohol und mehreren Aeq. der neutralen Aetherart, die sich bilden soll, vermischt, so verlangsamt sich die Aetherificirung, namentlich im Beginn, nach dem Maasse der zugesetzten neutralen Aetherart.

Lässt man 1 Aeq. Säure, 1 Aeq. Alkohol und mehrere Aeq. Wasser, oder 1 Aeq. der neutralen Aetherart und mehrere Aeq. Wasser auf einander wirken, so drückt sich die Grenze (das Maximum) der zu ätherificirenden Substanzen in dem Maasse des Wasserzusatzes herab. Ein grosser Ueberschuss von Wasser verhindert nicht die Verbindung

der Säure mit dem Alkohol, während er auch die vollständige Zersetzung der neutralen Aetherart nicht herbeiführt.

Belege:

	als Grenze.
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol liefern ätherificirte Substanz	66,5
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol + 2 Aeq. Wasser liefern ätherificirte Substanz	55,9
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol + 4 Aeq. Wasser liefern ätherificirte Substanz	45,7
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol + 15 Aeq. Wasser liefern ätherificirte Substanz	25,0
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol + 19 Aeq. Wasser liefern ätherificirte Substanz	23,0
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol + 164 Aeq. Wasser liefern ätherificirte Substanz	11,0

Es bildeten sich Essigäther aus 100 Th. Essigsäure im Gemisch mit Alkohol bei 100°

	1 At. Säure + 1 At. Alkohol		1 At. Säure + 1 At. Alkohol + $2\dot{H}$.		1 At. Säure + 1 At. Alkohol + $19\dot{H}$.	
		Grenze.		Grenze.		Grenze.
in 4 Stunden	25,8	38,8	22,1	37,6	1,4	6,4
„ 15 „	47,4	71,3	33,6	59,5	14,5	64,4
„ 83 „	60,6	91,1	51,7	93,0	21,3	93,0

Von 100 Th. benzoësaurem Aether wurden zersetzt, wenn gemischt war 1 Aeq. bei 200°

	mit 6 Aeq. Wasser		mit 17 Aeq. Wasser		mit 166 Aeq. Wasser	
		Grenze.		Grenze.		Grenze.
in 7 Stunden	24,1	44,4	37,0	49,3	47,0	52,8

Im Allgemeinen scheint *rücksichtlich der Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten durch Wasser* folgendes zu gelten:

Die Aether der vierbasigen Säuren widerstehen der Einwirkung des Wassers länger als die der mehrbasigen (mit vergleichbarem Atomgewicht).

Der grössere oder geringere Widerstand, welchen eine Aetherart der Zersetzung entgegenstellt, ist durch die Natur seiner Säure, nicht durch die des Alkohols bedingt. Die Aetherarten der am langsamsten ätherificirten Säuren leisten

gegen die Wirkung des Wassers und selbst der Alkalien den meisten Widerstand. So ist z. B. der buttersaure Aether schwieriger zu zerlegen als der essigsaure und dieser schwieriger als der ameisensaure.

7) Die Vorstellungen, welche man über die vortheilhafte Einwirkung des Drucks bei der Bewerkstelligung chemischer Verbindungen im Allgemeinen hat, erklären die Verf. für übertrieben und unbegründet, weil meistens falsch verstanden. Nach ihnen ist es nicht der Druck, welcher in den gewöhnlichen Experimenten in zugeschmolzenen Röhren so vortheilhaft wirkt, sondern die lange Zeit und bei hoher Temperatur fortgesetzte Berührung der in Wechselwirkung befindlichen Substanzen. In gewissen Fällen ist allerdings der Druck von wesentlicher Bedeutung auf die Beschaffenheit und den Gang der Reaction und die nachstehenden Belege werden diess zeigen.

In den Versuchen mit zugeschmolzenen Röhren pflegen dreierlei Ursachen zu wirken: 1) Druck, 2) Temperatur, 3) grössere oder geringere Zusammendrückung, sei es einer Flüssigkeit, sei es einer Gasart.

Die Versuche lehren, dass die Wirkung des Drucks auf flüssige Gemische fast null ist, während er bei denselben Gemischen im gasigen Zustande bedeutend sein kann. In einem gasigen Gemisch verlangsamt sich die Reaction um so mehr, je grösseren Raum dasselbe einnehmen kann. Andererseits rückt der gasige Zustand die Grenze des definitiven Gleichgewichts hinaus, und darum geht die Bildung eines neutralen Aethers aus seinen gasigen Bestandtheilen weiter, als aus seinen flüssigen.

Belege:

Von gleichen Aeq. Essigsäure und Alkohol wurden ätherificirt p.C. Säure:

	ohne Druck	bei 50 Atmosphären u. darüber
bei 86° in 1 Stunde 15 Min.	5,9	5,6
„ 86—84° in 3 Stunden 15 Min.	12,8	12,6
„ 63° in 25—30 Stunden	49,4	48,7

bei 200° in 10 Stunden 65,2, wenn 1 Grm. Mischung 2,6 C.C. einnehmen konnte,
bei 200° in 10 Stunden 10,0, wenn 1 Grm. Mischung 1351,0 C.C. einnehmen konnte,
bei 200° in 208 Stunden 47,8, wenn 1 Grm. Mischung 555,0 C.C. einnehmen konnte,
bei 200° in 458 Stunden 49,0, wenn 1 Grm. Mischung 1562,0 C.C. einnehmen konnte

Essigäther gab mit 2 Aeq. Wasser bei 200°
11,5 p.C. zersetzten Aether in ½ Stunde, wenn 1 Grm. Mischung 2,3 C.C. einnahm,
0,5 p.C. zersetzten Aether in ½ Stunde, wenn 1 Grm. Mischung 20 C.C. einnahm,
unmerkliche Spuren in 142 Stunden, wenn 1 Grm. Mischung 476 C.C. einnahm.

In den beiden ersteren der zuletzt angeführten 3 Versuche war ein Rest Flüssigkeit im Rohr noch vorhanden, so dass das Gas in beiden unter gleichem Druck stand.

8) Wenn ein der Reaction untheilhaftiges Lösungsmittel für die auf einander zu wirkenden Stoffe angewendet wird, so wird die Wirkung verlangsamt. Die Verf. haben Aether und Benzin zu ihren Versuchen verwendet und fanden, dass Aether noch mehr verlangsamt als Benzin. Aber jene indifferenten Lösungsmittel sind doch nicht ganz ohne Bedeutung und die Schlüsse daher noch nicht unzweideutig genug.

[Diese auszugsweisen Mittheilungen der angestellten Versuche sind noch nicht geeignet, der Kritik eine genügende Unterlage zur selbstständigen Würdigung der Schlussfolgerungen darzubieten. Darum verweisen wir auf die von den Verf. verheissene ausführliche Darlegung in ihrer Abhandlung. D. Red.]

III.
Ueber die Constitution organischer Verbindungen, der Säuren, Alkohole, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

Von
J. G. Gentele.

(Fortsetzung von Bd. LXXVIII, p. 243 dies. Journ.)

In meinen früheren Abhandlungen über die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen bin ich darauf eingegangen, Ansichten über die Constitution organischer Säuren niederzulegen, nach welchen ich zuvörderst die verschiedenen Sauerstoffsäuren des Schwefels (dies. Journ. LXXVIII, p. 148) angeführt und eine neue Schreibweise für die Oxalsäure, Mesoxalsäure, und für die der Ameisensäure homologen Säuren mit ihren Alkoholen u. s. w. vorgeschlagen habe. Ich werde nun nach jener Ansicht einen Theil der übrigen organischen Verbindungen behandeln, und ich hoffe, es wird sich zeigen, dass die Thatsachen einfachere Anschauungen über diese chemischen Verbindungen zulassen, als es bei den gegenwärtigen Ansichten der Kerntheorie der Fall ist.

A. Sauerstoffsäuren des Kohlenstoffs.

Von den Sauerstoffsäuren des Kohlenstoffs will ich nach jener Ansicht über ihre Zusammensetzung neben den schon angeführten Oxalsäuren noch folgende aufstellen:

$CO_2 + CO, HO$, Oxalsäure.

$CO_2 + 2.CO, HO$, Mesoxalsäure.

1) $CO_2 + C_2O, HO$, Rhodizonsäure.

2) $CO_2 + 2.C_2O, HO$, Krokonsäure.

3) $2.CO + C_2O, HO$, Mellithsäure.

Die Rhodizonsäure entspricht nach dieser Formel am genauesten, die Krokonsäure ganz den vorhandenen Analysen. Beide verhalten sich zur Kohlensäure, erstere wie die Oxalsäure, letztere wie die Mesoxalsäure, nur ist an-

statt CO C_2O ein Kohlensuboxyd mit der Kohlensäure verbunden.

Die Thatsache, dass rhodizonsaures Kali bei Zusatz von Kali sogleich, an der Luft aber jedenfalls in krokonsaures und oxalsaures Kali übergeht, erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$3(CO_2 + C_2O, KO) + O = \underset{\text{Krokonsaures Kali.}}{(CO_2 + 2.C_2OKO)}$$

$$+ \underset{\text{Oxalsaures Kali.}}{2(CO_2 + CO, KO)}$$

Die augenblickliche Bildung dieser beiden bei Zusatz von Kali erklärt sich aus einem Luftgehalt desselben, denn wie man sieht, ist nicht viel O nöthig, um die Zersetzung hervorzubringen.

Was nun die Mellithsäure anbelangt, so ungewöhnlich und auffallend auch meine theoretische Formel für sie sein mag, so soll doch das Nachfolgende zeigen, dass sie diese Glieder enthält, und sie ihre Zersetzungen erklären lässt. Einen andern Grund für sie werde ich weiter unten anführen; zudem ist diese Verbindungsweise einer niedrigeren Oxydationsstufe des Kohlenstoffs nur eine Wiederholung desselben Verhältnisses, das bei der Oxalsäure stattfindet. C_2O ist zwar nicht bekannt, wohl aber C_2Cl im Halbchlorkohlenstoff und diess ist nicht so sehr zu verwundern, da in den Fällen, wo C_2O sich bilden könnte, es sich eben in CO und C zersetzen wird, wie C_2Cl in C und Cl.

Die *neutralen Verbindungen* der Mellithsäure sind nach dieser Formel

a) $2.CO + C_2O, MO$ oder

b) $3 \times (2.CO + C_2O)M_2O_3$.

Man hat von ihr folgende Zersetzungsproducte:

1) *Paramid.* Aus $2(2.CO + C_2O, HO) + HAd$ hat man $(CO + C_2O) + (CO + C_2Cy)HO + 4HO$. Demnach ist das Paramid kein Amid, also auch keine Basis, sondern vielmehr eine *Säure.* Als Säure verhält es sich aber auch, denn man hat mit Hülfe der Ammoniakverbindung das Silbersalz hergestellt. Diese Verbindungen müssen daher sein:

$CO + C_2O + CO + C_2Cy, HO, HAd$, Ammoniakverbindung.
$CO + C_2O + CO + C_2Cy, AgO, HAd$, Silberammoniakverbindung.
$CO + C_2O + CO + C_2Cy, AgO$, ammoniakfreie Silberverbindung.

2) *Euchronsäure.* Gmelin bemerkt in seinem Handbuche, dass die Formeln der Euchronsäure nicht gut übereinstimmen, wenn man ihre Analyse mit der ihrer Salze vergleicht. In der That scheint das *sogenannte euchronsaure Ammoniak nicht eine Ammoniakverbindung*, *sondern eine Amidsäure zu sein.*

Die Formel $2(2.CO + C_2Ad) + (2.CO + C_2O)HO$, wornach dasselbe basisches mellithsaures Mellithamid ist, stimmt ganz mit der Analyse überein. Während also bei ihrer Bildung einestheils Paramid entsteht, entsteht auf der anderen Seite eine Amidsäure. Die nun aus dem basischen *mellithsauren Mellithamid*, *dem sog. euchronsauren Ammoniak*, *ausgeschiedene Euchronsäure* entsteht wie die folgende Gleichung ausdrückt:

$$3[2(2.CO, C_2Ad) + 2.CO + C_2O, HO] + HCl, HO =$$
$$= 3(2.CO + C_2Ad + 2.CO, C_2O, HO) + HAd, HCl$$
Euchronsäure.

Die Euchronsäure ist also mellithsaures Mellithamid, und einbasisch, weil das Atom HO in derselben durch MO ersetzt werden kann, wie es sich in der That auch aus der Analyse des Silbersalzes ergiebt; dass das sogenannte euchronsaure Ammoniak für eine wirkliche Ammoniakverbindung gehalten wurde, kommt davon her, dass bei obiger Zersetzung 1 Atom Ammoniak durch HCl gebildet und entzogen wird.

Das Paramid, oder die Säure $CO + C_2O + CO + C_2Cy, HO$, wenn sie in Ammoniak gelöst wird, geht offenbar in die Doppelsäure $CO + C_2O, HO + CO + C_2Cy, HO$ über.

Als Schwarz die Ammoniakverbindung sogleich in Salzsäure tröpfelte, erhielt er seine sogenannte Paramidsäure, welche bei 170° 3,01 HO verlor und wofür er dann fand $C_{24}N_3H_5O_{14}$.

Die Säure $(CO + C_2O, HO + CO + C_2Cy, HO)$ 3 Mal genommen, ist $C_{24}N_3H_6O_{15}$.

Bei 170° hat Schwarz etwas über 1 At. HO entfernt, das 2,88 p.C. beträgt, so dass also $C_{24}N_3H_5O_{14}$ zurückblieb. Es würde bei stärkerem Erhitzen noch 2 At. HO entweichen, und wieder Paramid geblieben sein.

Die Gleichungen für die Rückverwandlung des Paramids und der Euchronsäure in Mellithsäure, halte ich für überflüssig anzuführen. Bei dem ersteren veranlasst es das Glied C_2Cy, bei der letzteren C_2Ad.

B. Der Ameisensäure homologe Säuren.

Ich habe Bd. LXXVIII, 247 dies. Journ. schon angeführt, dass sich alle die der Ameisensäure homologen Säuren, welche aus ihren sogenannten Nitrilen entstehen können, als substituirte Kohlensäuren betrachten lassen, so auch ihre Alkohole, Aldehyde, Aether, und nachgewiesen, *warum ein Theil dieser Verbindungen Wasser enthalte, warum nicht die Aldehyde, und warum sie saurer und basischer Natur sind.* Ein Theil dieser organischen Verbindungen kommt im organischen Reiche fertig gebildet vor. Wenn einmal nachgewiesen sein wird, dass unter Umständen Ammoniak und Kohlensäure Cyan oder Blausäure bilden können, wie es mit HAd und CS_2 der Fall ist, dann wird man auch beweisen, dass z. B. Methylamin damit Cyanmethyl oder eine ähnliche Verbindung liefert, und dann wird man weiter schliessen, dass diese Ammoniake die Kohlenwasserstoffe in die Pflanzen bringen, in welchen sie die *substituirten Kohlensäuren* ausmachen oder hervorbringen. Aus ihnen ist ein grosser Theil organischer Verbindungen zusammengesetzt, und diess vereinfacht die Beziehung der Kohlensäure zum Wachsthum der Pflanzen.

C. Aldehydsäuren und Reduction der Aldehyde in ihnen.

Ich habe an der so eben angeführten Stelle erwähnt, dass es nicht allein Aldehyd-Alkohole, sondern auch Aldehyd-Säuren gebe, zu welchen ich die *Milchsäure* und *Aepfelsäure* rechne. Ausser der Milchsäure, welche künstlich hergestellt worden ist, kennt man noch die *Mandelsäure, ameisensaures Benzaldehyd.* Und zu den mit der Asparagin-

säure, dem zweifach oxalsauren Aldehydamid verwandten Säuren können noch folgende gerechnet werden, die künstlich hergestellt worden sind:

1) $(CAdH + COC_2H_3) + SO_2 + SO_2, HO$.
Schwefligsaures Aldehydammoniak.

2) $(CAdH + COC_2H_3) + CyO + CyO, HO$.
Trigensäure.

Wenn auf diese Säuren nicht zu *viel* einer stärkeren Basis, oder eine zu starke Basis einwirkt, wodurch die mit dem Amid verbundene Säure abgeschieden wird, so entstehen offenbar

$$(CAdH + CO(C_2H_3))SO_2 + SO_2MO.$$
$$(CAdH + CO(C_2H_3))CyO + CyOMO.$$

Es versteht sich, dass ausserdem die vielen schwefligsauren Salze der übrigen Aldehyde hierher gehören. Wahrscheinlich würde auch CO_2 solche Verbindungen mit den Aldehyden und dem Aldehydamid eingehen, wenn ihre Elasticität nicht so gross wäre, vermöge welcher sie die vorhandene geringe Affinität überwiegt.

Folgende Säuren und ihre Zersetzungen erlaube ich mir hier anzuführen, um darzuthun, dass sie sämmtlich *Aldehydsäuren* sind.

1) *Aepfelsäure* $COH + COC_2H_3, 2(CO_2 + CO, HO)$.
2) *Citronensäure* $COC_2H_3 + COC_2H_3, 3CO_2 + CO, HO$.
3) *Weinsäure* $COH + COH, CO_2 + CO, HO$.
4) *Zuckersäure* $2(COH + COH)CO_2 + CO, HO$.
5) *Glykolsäure* $COH + COH + CO_2 + COH, HO$.
6) *Milchsäure* $COH + COC_2H_3 + CO_2 + COH, HO$.
7) *Mandelsäure* $COH + COC_{12}H_5 + CO_2 + COH, HO$.

1) Von der Aepfelsäure.

a) *Zersetzung durch Brom.* Es entsteht Bromoform und CO_2.

$$COH + COC_2H_3 + 2(CO_2 + CO, HO) + 2 . HO + 10Br =$$
$$= CO_2 + CO_2 + (CBr_2 + CHBr) + 4 . CO_2 + 7 . HBr.$$
Bromoform.

Die Oxalsäure und die substituirte Kohlensäure werden zu Kohlensäure, C_2H_3 in Chloroform verwandelt, ebenfalls eine substituirte Bromkohlensäure.

b) *Durch Einwirkung von NO_5* entsteht Essigsäure und Oxalsäure. Hier wird das Aldehyd in Essigsäure verwandelt, worauf die Oxalsäure ebenfalls frei wird.

c) *Mit Vitriolöl.* Mit Vitriolöl giebt sie Essigsäure und Kohlenoxydgas. Es entsteht das Zersetzungsproduct der Oxalsäure und das Oxydationsproduct des Aldehyds.

d) *Durch behutsames Erhitzen mit Kalihydrat* entsteht unter H-Gas Entwicklung essigsaures und oxalsaures Kali. Das Aldehyd zersetzt in diesem Falle HO und bildet durch Oxydation essigsaures Kali. Mit dem Kali vereinigt sich auch die Oxalsäure.

e) Wässrige Aepfelsäure mit *Silberoxyd* erwärmt, färbt letzteres bräunlich, erzeugt CO_2 und Essigsäure. Diess ist ganz die Zersetzung, welche Oxalsäure und Aldehyd für sich mit Silberoxyd erleiden.

f) *Zersetzungen durch die Fäulniss.* Bekanntlich geht der äpfelsaure Kalk in Berührung mit faulenden Körpern in bernsteinsauren Kalk über. Der Vorgang hierbei ist der, dass das Aldehyd $COH + COC_2H_3$ der Aepfelsäure in das substituirte Kohlenoxyd $CH + CC_2H_3$ reducirt wird, nach welchem Vorgange die Bernsteinsäure dann $CH + CC_2H_3 + 2(CO_2 + CO, HO)$ ist. Sie lässt sich daher als eine substituirte geschichtete Mesoxalsäure

$$CO_2 + \frac{CO}{CH}, HO + CO_2 + \frac{CO}{CC_2H_3}, HO$$

betrachten.

Ueber die Vorgänge bei der Bildung der Bernsteinsäure aus Aepfelsäure sagt Liebig: Bei zuviel Hefe oder Käse entwickelt sich neben CO_2 auch H-Gas und es entsteht Essigsäure und Buttersäure; aber die Buttersäure rührt hier vielleicht vom Caseïn her. Während die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Käses sich oxydiren und HO zersetzen, machen sie H frei, welcher letztere das Aldehyd reducirt. Bei zu grosser Menge der stickstoffhaltigen Substanzen oder zu grosser Wärme entwickelt sich ein Theil H, der nicht zur Reduction verwendet wird, also im Ueberschuss vorhanden ist. Ein Theil der Aepfelsäure mag sich indessen auch so oxydiren wie mit AgO, unter Bildung

von Essigsäure und CO_2, wegen Luftzutritt, daher sie vielleicht aus diesem Grunde nebenbei entsteht.

Hierher gehört auch die Bildung der Bernsteinsäure aus Aepfelsäure durch Einwirkung von HJ unter Abscheidung von Jod, indem der schwächer an das Jod gebundene H unter Bildung von HO das Aldehyd auf gleiche Weise reducirt. Aber die Bildung der Propionsäure durch HJ erfolgt nach der Gleichung

$$COH + COC_2H_3 + 2.CO_2 + CO,HO + 3.HJ =$$
$$= CH_2 + CC_2H_3 + CO_2 + CO,HO + CO_2 + CO,HO +$$
$$2.HO + 3J, \text{ und}$$
$$CH_2 + CC_2H_3 + CO_2 + CO,HO =$$
$$CO_2 + COC_4H_5,HO = \text{Propionsäure},$$

wobei also das Aldehyd nicht blos reducirt, sondern in $CH_2 + CC_2H_3 = C_4H_5$ hydrogenirt wurde. Nebenbei muss noch Oxalsäure entstehen. Von dem substituirten Kohlenoxyd $CH + CC_2H_3$ wird weiter unten die Rede sein.

Wenn nun aber die Bernsteinsäure wirklich die von mir angegebene Constitution hat, so muss sich aus ihr durch Oxydation, wenn sie nicht die Oxalsäure trifft, wieder Aepfelsäure herstellen lassen. Der einzige in diesem Sinne angestellte Versuch rührt von Trommsdorf her. Er destillirte die Bernsteinsäure mit Braunstein und Schwefelsäure und erhielt Essigsäure. Aus dem Gliede $CH + CC_2H_3 + 2O$ entsteht wieder Aldehyd, das mit mehr O in Essigsäure übergeht, während die 2 Atome Oxalsäure zu Kohlensäure oxydirt werden; entstand auch Aepfelsäure als Zwischenproduct, so wurde doch auch sie auf gleiche Weise wie durch den O von AgO sogleich weiter zersetzt, und zwar in dieselben Producte.

g) *Durch Erhitzung.* Durch Erhitzung verwandelt sich die Aepfelsäure unter Abscheidung von 2 Atomen HO in die Maleïnsäure. Da hierbei die Sättigungscapicität ebenso wenig verändert worden ist, wie bei ihrem Uebergange in die Bernsteinsäure, so traf die Zersetzung gleichfalls nicht die Oxalsäure, sondern das Aldehyd. Das leicht reducirbare Aldehyd in ihr wurde vielmehr durch den H in den Kohlenwasserstoff des Aldehyds selbst reducirt, nach folgender Gleichung:

$$COH + COC_2H_3 + 2(CO_2 + CO, HO) =$$
$$= CH + CC_2H + 2(CO_2 + CO, HO) + 2 . HO.$$

Es entstand also *eine der Bernsteinsäure homologe Säure* eines reducirten Aldehyds, welches letztere selbst $COH + COC_2H$ sein würde, und dem unbekannten Aldehyd der Fumarsäure entspricht. Die Maleïnsäure, nachdem sie gebildet worden ist, erleidet dann die weitere Zersetzung durch höhere Temperatur, dass das Glied $CH + CC_2H$ in $2 . C_2H$ übergeht, wodurch dann aus

$$CH + CC_2H + 2(CO_2 + CO, HO)$$
$$2(CO_2 + COC_2H, HO)$$

d. h. 2 Atome Fumarsäure entstehen, welche Säure wieder in gewisser Beziehung der Ameisensäure homolog ist, und sich wie solche Säuren verhält.

Des Beispiels wegen, wie die mit den Oxalsäuren verbundenen reducirten Aldehyde oder die CO in der Mesoxalsäure substituirenden Kohlenwasserstoffe sich verhalten können, möge das Verhalten der Bernsteinsäure zu Ammoniak erwähnt werden. Beim Behandeln von Bernsteinweinäther mit wässrigem Ammoniak entsteht nämlich das Succinamid $CH + CC_2H_3 + 2(CO_2 + CAd)$, also mit dem reducirten Aldehyd verbundenes Oxamid, das unter denselben Umständen bernsteinsaures Ammoniak giebt, wie das Oxamid oxalsaures. Aber beim Erhitzen giebt dasselbe, wie auch neutrales bernsteinsaures Ammoniak, unter Entwicklung von Ammoniak, letzteres auch von HO, das sogenannte Bisuccinamid $C_8NH_5O_4$.

Hierbei ging in $CH + CC_2H_3 + 2(CO_2 + CAd)$ das Glied $2 . CAd$ in $HAd + HCy$ über, wovon HAd entweicht, letzteres aber sich mit dem Reste zersetzt zu

$$CHC_2H_3 + CCy + CO_2 + CO_2,$$

einem doppelt-kohlensauren *Cyan-Glykol-Alkohol, von denen später die Rede sein wird.* Diese Verbindung ist eine wasserfreie Säure, welche Basen ohne Abscheidung von HO aufnimmt, aber keine Amidsäure, wie die eigentliche Succinaminsäure $CH + CC_2H_3 + CO_2 + CAd + CO_2 + CO, HO$ wäre. Die Rückverwandlung dieser Säure in Bernsteinsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$CHC_2H_3 + CCy + 2.CO_2 + 4.HO =$$
$$= CH + CC_2H_3 + 2(CO_2 + CO,HO) + HAd.$$

Da die Säure keine Aminsäure ist, so giebt sie auch eine Ammoniakverbindung,

$$CHC_2H_3 + CCy + CO_2 + CO_2HO, HAd,$$

denn es findet sich die ammoniakalische Silberverbindung

$$CHC_2H_3 + CCy, CO_2 + CO_2, AgO, HAd.$$

Die eigentliche Succinaminsäure ist noch unbekannt, aber ihr Silbersalz,

$$CH + CC_2H_3 + CO_2 + CAd + CO_2 + CO, AgO,$$

erhielten Laurent und Gerhardt, als sie das Silbersalz der vorigen Säure einige Zeit kochten, nachdem ihm einige Tropfen Ammoniak zugesetzt worden waren.

Dass die Bernsteinsäure für sich selbst erhitzt, trotz der Homologie mit der Maleïnsäure, keine der Fumarsäure entsprechende Säure giebt, wird man später einsehen lernen, wenn ich gezeigt haben werde, dass in den der Ameisensäure homologen Säuren der H wohl durch C_2H, C_4H, und die Carbüre C_2H_3, C_4H_5 etc. aber nicht durch C_2H_2 ersetzt werden kann, wie hier geschehen müsste, wenn $CH + CC_2H_3$ in zwei andere Kohlenwasserstoffe zerfallen sollte, wie in der Maleïnsäure geschah.

2) Von der Citronensäure.

Meine Formel erklärt zuvörderst, warum dieselbe dreibasisch ist. Aber sie enthält 1 At. H mehr, als nach der Kerntheorie darin angenommen werden kann, das darin enthaltene Aldehyd, das für sich auch schwefligsaure Aldehydsalze giebt, ist aber das *Aceton* $COC_2H_3 + COC_2H_3$, das aber eben so wenig wie der ihm entsprechende Alkohol, oder eben so wenig wie der Alkohol, $COC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO$, eine der Ameisensäure homologe Säure bilden kann, und das entsteht, wenn aus den essigsauren Salzen, $CO_2 + COC_2H_3, MO$, zwei der letzteren Glieder zusammentreten, während CO_2 mit der Basis MO des essigsauren Salzes bei seiner Entstehung verbunden bleibt.

$$2(CO_2 + COC_2H_3, PbO) = 2(PbO, CO_2) + COC_2H_3 + COC_2H_3.$$

Der Vorgang ist einfach der, dass die *substituirte Kohlensäure von der wirklichen Kohlensäure getrennt wird.*

Um die zu besprechenden Zersetzungen leichter zu verstehen, so sei erwähnt, dass das Aldehyd, $COC_2H_3 + COC_2H_3$, durch oxydirende Mittel Essigsäure und Ameisensäure geben kann, ferner mit Chlor und Brom Chloroform und Bromoform. Diess ist eine Folge des Verhaltens des Kohlenwasserstoffs, C_2H_3, wovon unten mehr die Rede sein wird. Die Bildung der Essigsäure und Ameisensäure durch oxydirende Mittel geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$(COC_2H_3 + COC_2H_3) + 6O =$$
$$= \underset{\text{Essigsäure.}}{(CO_2 + COC_2H_3, HO)} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{(CO_2 + COH, HO)}.$$

wobei nur ein Glied C_2H_3 in Ameisensäure übergeht, das andere in Essigsäure eintritt. Bei stärker oxydirenden Mitteln, wobei die Ameisensäure zerstört wird, wird nur die Essigsäure übrig bleiben.

Wenn Vitrolöl auf das Aceton einwirkt, so wird Mesitylen erzeugt, und zwar durch Reduction des Aldehyds. Aber zu dieser Reduction wird ein Theil H in C_2H_3 verwendet, so dass dasselbe sein muss $(CC_2H_3 + CC_2H)$, ein substituirtes Kohlenoxyd, welches wie ich nachher zeigen werde, die Zusammensetzungsweise aller reducirter Aldehyde ist, welche selbst substituirte Kohlensäuren sind, nur dass die Kohlenwasserstoffe in ihnen verschieden sind. Durch eine gleiche Reduction des Kohlenwasserstoffs und Substitution eines Theils des O im Aceton entsteht der Mesytiläther, $COC_2H + CHC_2H_3$, ferner das Jodmesityl, $CJC_2H + CHC_2H_3$, und das Chlorpteleyl, das dann aber $(CClC_2H + CHC_2H)$ sein muss.

Es sind diess wieder Aetherarten, die Alkohole und Aldehyde haben können, ohne dass aus ihnen ohne Zerstörung der den O vertretenden Kohlenwasserstoffe der Ameisensäure homologe Säuren gebildet werden können.

Ich gehe nun zu den Zersetzungen der Citronensäure über, um aus diesen zu zeigen, dass die von mir angenommene Constitution derselben die wahrscheinlichere sei.

a) *Sie giebt bei der trocknen Destillation Aceton, Citrakonsäure, CO_2 und CO.* Es finden hier offenbar zweierlei Zersetzungen neben einander statt. Ein Theil der Säure zer-

etzt sich in Aceton und die Zersetzungsproducte der Oxalsäure. Ein Theil des Acetons wird bei anderweitiger Zeretzung auf Kosten seines eigenen H-Gehaltes reducirt, und lieses reducirte Aldehyd verbindet sich mit einem anderen Theile der Oxalsäure zu *Citrakonsäure*, so dass neben einander *Aceton*, CO_2, CO und Citrakonsäure auftreten, wie folgende Gleichung es veranschaulich machen wird.

$$2((COC_2H_3 + COC_2H_3) + 3(CO_2 + CO, HO)) =$$
$$= \underset{\text{Aceton.}}{(COC_2H_3 + COC_2H_3)} + 2.CO_2 + 2.CO +$$
$$+ \underset{\text{Citrakonsäure.}}{(CC_2H_3 + CC_2H) + 2(CO_2 + CO, HO)}$$

Es mögen nun hier für diese Formel der *Citrakonsäure* auch einige ihrer Zersetzungen eingeschaltet werden.

Nach Cahours giebt die concentrirte Lösung des citrakonsauren Kalis mit Brom das sogenannte Tribromsixaldid und die von Gmelin sogenannte Bibrombuttersäure, *acide bibromotriconique* Cahours. Beide Zersetzungen finden neben einander statt:

1) *Für die sogenannte Bibrombuttersäure*, $(CC_2H_3 + CC_2H) + 2(CO_2 + CO, KO) + 3Br = (CBrC_2H_3 + CBrC_2H) + CO_2 + CO, KO + KBr + 2.CO_2$.

Diese Säure ist also eine Bromaldehydsäure, worin Br an die Stelle von O trat. Gmelin gab die Formel $C_8Br_2H_6O_4$, aber alle Analysen gaben zu wenig H. Die Säure $CBrC_2H_3 + CBrC_2H + CO_2 + CO, HO$ hält nur 5 At. H.

2) *Für Tribromsixaldid*,

$$CC_2H_3 + CC_2H + 2(CO_2 + CO, KO) + 8Br + 2.HO =$$
$$= \underset{\text{Tribromsixaldid.}}{COC_2H_3 + COC_2Br_3} + 2.KBr + 4.CO_2 + 3.HBr.$$

Durch Zersetzung des Kalis wird erst die Oxalsäure in CO_2 oxydirt; durch Zersetzung des HO wird $CC_2H_3 + CC_2H$ in das Aldehyd $COC_2H_3 + COC_2H$ verwandelt, welches durch den Bromüberschuss zu $COC_2H_3 + COC_2Br_3$ bromirt wird. Diese Zersetzung zu Bromsixaldid wird offenbar überwiegen, wenn die vorhandene Wassermenge grösser ist. $COC_2H_3 + COC_2Br_3$ ist offenbar das zur Hälfte bromirte Aceton.

b) Oxydirende Körper wirken auf die Citronensäure verschieden ein; je nachdem der dargebotene O energisch genug einwirkt, wird entweder nur die Oxalsäure oder auch das Aceton zersetzt.

Die *Uebermangansäure* zersetzt sie gerade auf in CO_2 und Aceton durch Zerstörung der Oxalsäure.

Die *Jodsäure* wirkt nur langsam ein und entwickelt Kohlensäure, so dass zu vermuthen ist, es werde eine Säure gebildet, die auf 1 Atom Aceton weniger als 3 At. Oxalsäure enthält.

Die *Salpetersäure* giebt Oxalsäure und Essigsäure; bei grösserer Menge entsteht nur letztere; in diesem Falle wird nämlich die Oxalsäure oxydirt, und die Essigsäure entsteht so aus dem Aceton wie oben angeführt wurde.

Braunstein und *Schwefelsäure* entwickeln damit Kohlensäure. Scheele. *Quecksilberoxyd* entwickelt damit gleichfalls CO_2, wobei es wahrscheinlich ist, dass eine mit weniger Oxalsäure verbundene Acetonsäure zurückbleibt. $COC_2H_3 + COC_2H_3$ + 1 oder 2 Atome Oxalsäure.

c) *Brom bewirkt in citronensaurem Kali die Bildung eines Oeles, das aus Bromoform und Bromoxaform besteht.* Wenn das Bromoxaform die unten anzuführende Zusammensetzung $(CO_2 + CO(C_4Br)_5, HO)$ hat, und das Bromoform $CBr_2 + CHBr$ ist, so hat man für diese Zusammensetzung folgenden Vorgang:
$(COC_2H_3 + COC_2H_3) + 3(CO_2 + CO, HO) + 10Br = CBr_2 + CMBr$ aus C_2H_3 und = Bromoform + $2.HBr$, und $CBr_2 + CC_2Br_3$ aus $CO + COC_2H_3$; und $CBr_2 + CC_2Br_3 = C_4Br_5$ wobei beide Atome O zur Zersetzung von $2(CO_2 + CO)$ in in $4.CO_2$ verbraucht werden, und das dritte Atom $CO_2 + CO$ mit C_4Br_5 zu $CO_2 + COC_4Br_5, HO$ dem Bromoxaform zusammentreten, d. h. ebenfalls zu einer substituirten Kohlensäure.

Das Bromoxaform ist daher eine der Ameisensäure homologe Säure, $CO_2 + COC_4Br_5, HO$, in der das Glied C_4Br_5 den Kohlenwasserstoff vertritt. C_4Br_5 ist aber $CBr_2 + CC_2Br_3$, daher zersetzt sich das Bromoxaform mit Kali nach folgender Gleichung in

$$CO_2 + CO(CBr_2 + CC_2Br_3)HO + 2.KO =$$
$$= CO_2 + CO, KO + CO_2 + CO, KO + (CBr_2 + CHBr)$$
Oxalsaures Kali. Chloroform.

Die *Trichloressigsäure* zersetzt sich mit überschüssigem Kali ähnlich, nur wird hier bei der Bildung des Chloroforms das Atom O des zersetzten HO zur Bildung von CO_2 statt zur Bildung von CO verwendet.

$$CO_2 + COC_2Cl_3, HO + 2.KO =$$
$$= 2(KO, CO_2) + (CCl_2 + CHCl)$$
Chloroform.

Die *Zersetzungen der Citronensäure mit Chlor* lassen sich vor der Hand nicht durch Gleichungen geben, und sind von Plantamour wohl kaum sicher ermittelt; denn erfolgt die Zersetzung der concentrirten Säure ohne Entwicklung von Kohlensäure, so muss sich in der Flüssigkeit Oxalsäure vorgefunden haben, was nicht ermittelt wurde. In diesem Falle kann sein Oel nicht 8 oder 10 Atome C enthalten, sondern nur 6. Es könnte daher eben so gut $COC_2Cl_3 + COC_2Cl_3$ als $C_8Cl_8O_3$ sein.

d) *Vitriolöl* entwickelt damit CO_2 und CO, durch Zersetzung der Oxalsäure, und bildet eine gepaarte Schwefelsäure, die nicht näher untersucht wurde. Sie ist vielleicht eine schwefligsaure Aldehydsäure. Bei dieser Zersetzung entwickelt sich der Geruch nach Aceton.

Alle diese Zersetzungen nun sprechen von der Existenz des Acetons und der Oxalsäure in der Citronensäure. Ob dem Aceton wirklich die gegebene Formel zukomme, davon soll weiter unten die Rede sein.

3) Von der Weinsäure und der Zuckersäure.

Giebt man denselben folgende Formeln

$(COH + COH) + CO_2 + CO, HO$, Weinsäure,

$2(COH + COH)CO_2 + CO, HO$, Zuckersäure,

welche auch den angenommenen Formeln $C_8H_6O_{12}$; $O_{12}H_6O_{16}$ und ihren Sättigungscapicitäten entsprechen, so ersieht man die Verwandtschaft dieser Säuren, und warum letztere in erstere überführt werden kann. Das darin enthaltene Aldehyd ist das Aldehyd der Ameisensäure, welches noch nicht

für sich bekannt ist, weil es sich leichter oxydirt als die Oxalsäure.

Diese Zusammensetzung erklärt, warum oxydirende Mittel bei Zuckersäure entweder Weinsäure und Kohlensäure oder Ameisensäure, bei beiden Säuren Ameisensäure und Oxalsäure, oder blos Kohlensäure allein geben, nämlich das vollständige Oxydationsproduct beider.

Diese Formel erklärt noch mehr. Die weinsauren Salze z. B. von der Formel des tartersauren Antimonoxydkalis

$$(COH + COH) + CO_2 + CO, SbO_3, HO +$$
$$(COH + COH) + CO_2 + CO, KO$$

verlieren bei 100^0 das obige freistehende, dem SbO_3 zugehörige HO. Bei 200^0 verlieren sie noch 2 Atome HO; hier erfolgt offenbar eine Reduction des Aldehyds, und es entstehen die Salze der Säure $(CO + CH) + CO_2 + CO, HO$ beim Brechweinstein

$$(CO + CH, CO_2 + CO,)SbO_3 +$$
$$(CO + CH, CO_2 + CO, KO,$$

welche Säure aber bei Wasserzutritt sich durch dessen Zersetzung wieder in Weinsäure verwandelt.

Was die Sättigungscapacität dieser Säuren anbelangt, so ist sie für die Weinsäure den bisherigen Erfahrungen entsprechend. Aber Heintz stellte ein Bleisalz von ihr dar, worin die doppelte Menge Pb enthalten war, und noch 2 Atom H weniger, nämlich $C_8H_2Pb_4O_{12}$. Dieser Sache liegt gewiss ein anderer Umstand zu Grunde als die Sättigungscapacität. Wir wissen, dass beide Säuren Kupfer- und Silberoxydsalze reduciren. Diese Reduction erfolgt ohne Zweifel durch das Aldehyd, das sich, wie schon gesagt, leichter oxydirt als die Oxalsäure. Es entsteht durch Oxydation des Aldehyds *ohne Substitution*, ohne Zweifel das Aldehyd $COH + CO$, von welchem weiter unten *speciell* die Rede sein wird. Dadurch geht die Weinsäure in $COH + CO, CO_2 + CO, HO$ und die Zuckersäure in $2(COH + CO), CO_2 + CO, HO$ über. Es ist zwar mit Sicherheit kein Bleioxydul Pb_2O bekannt, aber längere Zeit war es auch bei Ag nicht der Fall. Nimmt man aber ein solches an, so erhielt Heintz bei der Weinsäure ein Salz dieses Oxyduls mit dieser Säure, welches sich unter Oxydation des H im Alde-

hyde der Weinsäure und unter Reduction des PbO zu Pb_2O bildete, denn

$$2(COH + COH + CO_2 + CO,HO) + 4.PbO =$$
$$= 2(COH + CO + CO_2 + CO,Pb_2O) + 2.HO =$$
$$= C_8H_2Pb_4O_{12} + 2.HO.$$

bei der Abscheidung des Pb_2O zersetzt dieses HO und die Säure wird unter Aufnahme von HO wieder hergestellt.

Auf ähnliche Weise muss es sich mit der Zuckersäure verhalten. Nach den bisherigen Erfahrungen bildet die Säure saure und neutrale Salze:

a) $$2(COH + COH) + CO_2 + CO,MO +$$
$$2(COH + COH) + CO_2 + CO,HO =$$
$$= C_{12}H_9MO_{12} \text{ und}$$

b) $$2(COH + COH)CO_2 + CO,MO) =$$
$$= C_6H_4MO_6.$$

Aber Heintz erhielt auch die Verbindung

a) $C_{12}H_6Pb_4O_{12}$ und sogar

b) $C_{12}H_4Pb_6O_{12}$.

Aller Wahrscheinlichkeit nach sind nun diese Verbindungen ebenso

a) $= (COH + CO + COH + COH)CO_2 + COPb_2O,$

b) $= 2(COH + CO)CO_2 + COPb_2O + Pb_2O,$

dass $COH + CO$ ein Aldehyd ist, werde ich weiter unten beweisen, und dass es demnach auch die Säuren

1) $(COH + CO) + CO_2 + CO,HO$ und

2) $2(COH + CO)CO_2 + CO,HO$

3) $COH + CO,2(CO_2 + CO,HO)$

geben muss, welche 1) und 2) wahrscheinlich entstehen, wenn Kupferoxyd auf weinsaures Kali und zuckersaures Kali einwirkt und es dabei reducirt wird, wo sie dann vielleicht vom Kali würden abgeschieden werden können. Die Säure entspricht der *Glykolsäure.*

Uebrigens aber will ich bemerken, dass *meine Formeln*, welche die Constitution der Weinsäure und Zuckersäure ausdrücken sollen, gewiss ihr chemisches Verhalten eben so gut erklären, wie die von Heintz; *und was ihre Einfachheit betrifft*, so möge man urtheilen, da ich sie hier nebeneinander anführe.

Heintz' Formel für Weinsäure:

$$\left.\begin{array}{l} C_2O_2 \\ \left.\begin{array}{r} C_2O_2 \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O_2 \\ H \end{array} \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ H \\ H \end{array}\right\} O_2$$

Meine Formel $(COH + COH) + CO_2 + CO, HO$.

Heintz' Formel für Zuckersäure:

$$\begin{array}{l} C_2O_2 \\ \left.\begin{array}{r} C_2O_2 \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O_2 \\ H \end{array} \end{array} + \left(\begin{array}{c} \left.\begin{array}{l} C_2O_2 \\ C_2H_2 \\ H \end{array}\right| \\ H \end{array}\right) + \left.\begin{array}{l} C_2O_2 \\ C_2H_2 \\ H \\ H \end{array}\right\} O_4$$

Meine Formel $2(COH + COH)CO_2 + CO, HO$.

Es ist zu bemerken, dass beide Säuren bei der trocknen Destillation Essigsäure geben. Diess kommt nicht davon her, dass darin etwa schon CH_2 oder C_2H_2 enthalten, ebensowenig, wie in der Oxalsäure COH enthalten ist, wenn sie dei der Destillation neben CO_2 auch $CO_2 + COH, HO$ Ameisensäure giebt. *Auf nassem Wege wird es nur gelingen, aus diesen Säuren Essigsäure herzustellen,* wenn solche Processe angewendet werden, wie bei der Bildung der Bernsteinsäure aus ihr, wenn also H eingeführt wird.

4) Von der Glykolsäure, Milchsäure, Mandelsäure.

Die beiden letzteren sind bekanntlich künstlich dargestellt worden. Sowie die Zersetzung der vorhergehenden Säuren namentlich durch oxydirende Mittel den Formeln entsprechen, so auch hier. Was die *Glykolsäure* betrifft, so wird noch weiter unten von ihr die Rede sein.

D. Von der Reduction der Aldehyde und der Alkohole für sich.

Ich werde nachher zeigen, dass alle reducirten Aldehyde z. B. $(COH + COC_2H_3 - HO) = (CO + CC_2H_3)$ entsprechend den reducirten Kohlensäuren $(CO_2 + CO_2 - 2O) = (CO + CO)$ Alkohole geben können und müssen. In den reducirten Aldehydsäuren, z. B. der Bernsteinsäure, wo $(CH + CC_2H_3)$ mit $2(CO_2 + CO, HO)$ verbunden ist und wo die Reduction, wie angeführt wurde, durch disponirten H geschah, vertritt $CH + CC_2H_3$ die Stelle dieses reducirten

ldehyds. Es ist der reducirte Alkohol ($COH + CHC_2H_3$ -$HO - 2HO = CH + CC_2H_3$. Um alles dieses zu bewei-n, muss ich damit beginnen, darzuthun, *dass diese Re-ıction der Aldehyde wirklich stattfinde.*

Die Bildung des *Carbothialdins* mit Aldehydammoniak ıd CS_2 ist hiervon das einfachste Exempel. Man hat aus

$$COH + COC_2H_3 + HAd + CS_2 =$$
$$= (CAd + CC_2H_3 + CS_2) + 2HO$$

Carbothialdin.

Ein anderes Exempel giebt die Bildung des *Thialdins*, elches aus Aldehyd, Schwefelammonium und CS_2 entsteht ıd das $(CAd + CC_2H_3) + 2(CS + CC_2H_3, HS)$ ist.

Während erstere Verbindung eine neutrale Verbindung ›s Amids ($CAd + CC_2H_3$) mit der Säure CS_2 ist, so kann ; sich mit noch mehr einer andern Säure verbinden, da-ɪr löst es sich in HCl, einer Säure auf, die auf keinen ›mponenten derselben zersetzend wirkt.

Das Thialdin ist seiner Zusammensetzung nach sowohl ıure als Basis. Als Amid des Alkohols $CO + CC_2H_3, HO$ ınn es sich mit Säuren verbinden. Der mit dem mide verbundene Alkohol des *substituirten Kohlenoxyds* $S + CC_2H_3, HS$) ist ebenso eine Säure wie die entspre-ıende substituirte Kohlensäure ($CSH + CHC_2H_3, HS$), das genannte Mercaptan es ist; demzufolge muss es folgende ›rbindungen des Thialdins geben können.

1) $(CAd + CC_2H_3, HCl) + 2(CS + CC_2H_3, HS)$.
2) $(CAd + CC_2H_3, NO_5, HO) + 2(CS + CC_2H_3, HS)$.
3) $(CAd + CC_2H_3, NO_5, MO) + 2(CS + CC_2H_3, HS)$.
4) $(CAd + CC_2H_3, NO_5MO) + 2(CS + CC_2H_3, MS)$.

Hiervon sind die Verbindungen 1) und 2) bekannt.

Die Base, die hier mit ihrem Schwefelalkohol verbun-n ist, ist das eigentliche Aethylenamid $CAd + CC_2H_3$; ınn sie mit ihrem Sauerstoffalkohol verbunden ist, wäre $(CAd + CC_2H_3) + 2(CO + CC_2H_3, HO)$ und würde den ıarakter einer Basis und einer Aminsäure zugleich ha-n. Es zeigt sich hier die Wiederholung des Verhaltens : substituirten Kohlensäuren, deren Amide sich gleichfalls t ihren Säureu zu Aminsäuren verbinden, und aus die-n Grunde gab ich der Mellithsäure obige Formel; denn

analoger Weise möchte dasselbe Verhalten bei den noch niedrigeren Oxydationsstufen des Kohlenstoffs eintreffen.

So wie nun aber aus dem Aldehyd durch Reduction vermittelst HAd ($CAd + C_2H_3$) entsteht, so entsteht aus dem demselben Aldehyd entsprechenden Alkohol $COH + CHC_2H_3 + HO$ bei Einwirkung von Körpern, die das Wasser stark anziehen, z. B. von concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss, der *reducirte Alkohol* $CH + CC_2H_3$, ebenfalls ein *substituirtes Kohlenoxyd*, wenn der Alkohol ($COH + CHC_2H_3, HO$) die substituirte Kohlensäure ist. Es entsteht das *ölbildende Gas*

$$(COH + CHC_2H_3, HO) + x(SO_3, HO) =$$
$$= (CH + CC_2H_3) + x(SO_3, HO) + 2.HO,$$

was aber ebensogut als *reducirtes Aldehyd* betrachtet werden kann.

Von seinen *Derivaten*, welche für sich bekannt sind, sollen nun folgende angeführt werden. *Sie entstehen durch Substitution*:

($CH + CC_2H_3$) ölbildendes Gas,
($CBr + CC_2H_3$) Bromacetyl,
$CJ + CC_2H_3$ Jodacetyl,
$CCl + CC_2H_3$ Chloracetyl,
$CO + CC_2Cl_3$ Chloroxäthos,
$CCl + C(C_2H_2Cl)$ sogenanntes Chlorformyl,
$CCl + C(C_2Cl_2H)$ Aether von Ueberchlorformyl,
$CAd + CC_2H_3$ im Carbothialdin,
$CS + CC_2H_3$ im Thialdin,
$CO + CC_2H_3$ Aethylenoxyd.

Von diesen Verbindungen sind nun wieder die folgenden bekannt. Sie verhalten sich zu den ersteren, wie die *Alkohole* zu den *Aethern*. Erstere sind also die Aether der substituirten Kohlenoxyde, folgende ihre Alkohole. Die das HO vertretende zugehörige Säure lässt sich den letztern so entziehen, wie das Wasser oder die Säure den gewöhnlichen mit HO verbundenen Aethern, wodurch die vorhergegebenen Aether frei werden.

($CJ + CC_2H_3$) + HJ. Zweifach-Jodvine.
($CBr + CC_2H_3$) + HBr. Zweifach-Bromvine.

$(CCl + CC_2H_3) + HCl$. Zweifach-Chlorvine. Oel des ölerzeugenden Gases.

$(CS + CC_2H_3) + HS$. Zweifach-Schwefelvine, auch im Thialdin.

$(CAd + CC_2H_3) + CS_2$. Carbothialdin.

$CCl + CC_2Cl_3, HCl$. Hydrochlorat de Chlorätherose.

$(C\grave{O} + CC_2H_3), HO$ ist unbekannt, *sofern die Körper, welche die Reduction des Aldehyds* $COH + COC_2H_3$ *zu* $CO + CC_2H_3$ *durch Wasserbildung veranlassen, auch das Hydratwassr dieses Alkohols entziehen werden.*

Im Uebrigen ist $(CO + CC_2H_3)$ im Lactid enthalten, wo es so entsteht, wie das reducirte Aldehyd $CO + CH$ in der Weinsäure beim Erhitzen ihrer Salze.

Da die Milchsäure $COH + COC_2H_3 + 2(CO_2 + COH, HO)$
ihr Anhydrid $CCOH + COC_2H_3 + 2(CO_2 + COH)$
so ist das Lactid $CO + CC_2H_3 + 2(CO_2 + COH)$ und
das Lactamid von Pelouze $(CAd + CC_2H_3 + CO_2 + COH) + CO_2 + COH, HO$.

Es ist also nicht *lactaminsaures* Ammoniak.

Das Lactid regenerirt die Milchsäure durch Wasserzersetzung auf dieselbe Weise wie die Säure $(CO + CH)CO_2 + CO$, in den weinsauren Salzen, wenn sie durch Erhitzung 1 At. H und O der eigentlichen Weinsäure verloren haben.

Da aus $CAd + CC_2H_3, CS_2$ dem Carbothialdin wieder Aldehyd entstehen kann, so würde diess wohl auch mit $CO + CC_2H_3$ durch Wasserzersetzung der Fall sein, und es wird daher zweifelhaft erscheinen, ob diese Verbindung in Gegenwart von Wasser existiren kann. Der Perchlorvinäther ist aus $(CCl + CC_2Cl_3)$ durch Aufnahme von Chlor dargestellt worden; das substituirte Kohlenoxyd ging in die substituirte Kohlensäure über; aber auch aus dem ölbildenden Gase $CH + CC_2H_3$ hat man neuerdings die *Aetherschwefelsäure* hergestellt,

$$(CH + CC_2H_3) + 2(SO_3xHO) + HO =$$
$$= (COH + CHC_2H_3, SO_3 + SO_3, HO, xHO$$
Aetherschwefelsäure

aus welcher dann Alkohol regenerirt wurde.

Die reducirten Alkohole, Aldehyde machen also wirklich *substituirte Kohlenoxyde* aus, wie sie selbst *substituirte Kohlensäuren*, und diese nun ziemlich *einfachen sich stricte an die Thatsachen haltenden Untersuchungen geben uns eine viel klarere Ansicht über die Natur der Kohlenwasserstoffe und ihrer sogenannten Oxyde.* Demnach wenn der sogenannte *Aethylwasserstoff* $= C_4H_6$

$= CH_2 + CHC_2H_3$ analog $CO_2 + CO_2$,

so ist $COH + CHC_2H_3$ Aether

$COH + CHC_2H_3, HO$ Alkohol und ölbildendes Gas $= C_4H_4$ ist

$= CH + CC_2H_3$ analog $CO + CO$,

dessen Substitutionsproducte so eben angeführt worden sind.

Das Aceton entspricht dem Kohlenwasserstoff $CHC_2H_3 + CHC_2H_3$, und das reducirte Aceton ist $CC_2H_3 + CC_2H_3$.

Warum beim Behandeln des Acetons mit Vitriolöl $CC_2H_3 + CC_2H$ Mesytyl entsteht, ist schon oben angeführt worden. Mit O sind nun folgende Substitutionen in

$CHC_2H_3 + CHC_2H_3$ möglich, nämlich:

$COC_2H_3 + CHC_2H_3$ Aether, und $+ HO$ Alkohol

$COC_3H_3 + ClC_2H_3$ Aldehyd, Aceton.

Wenn die Kerntheorie genöthigt ist, zusammengesetzte Verbindungen sehr weit von einander zu schieben, und z. B. für Stilbin einen Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{12}$ anzunehmen, so soll folgende Zusammenstellung der *Benzoësäure-Derivate* mit Klarheit zeigen, dass nur die Substitution und Reduction der Kohlenwasserstoffe der Aldehyde, Alkohole es verursacht, dass manche derselben aus der Benzoësäurereihe zu treten scheinen.

1) *Reihe der substituirten Kohlensäuren.*

Modus: $CO_2 + CO_2$

$CH_2 + CH(C_{12}H_5)$ Toluol, aus welchem Cannizzaro Bittermandelöl dargestellt hat.

$COH + CH(C_{12}H_5)$ Benzoëäther.

$CAdH + CH(C_{12}H_5)$ Toluidin.

$COH + CH(C_{12}H_5), HO$ Benzalkohol.

$COH + CO(C_{12}H_5)$ Benzaldehyd. Bittermandelöl.

$CO_2 + CO(C_{12}H_5)HO$ Benzoësäure.

$COH + CO(C_{12}H_5) + CO_2 + COH,HO$ Mandelsäure. Aldehydsäure.

$COH + COC_{12}H_5 + CO_2 + CO(C_{12}H_5)HO$ Stilbinige Säure, Aldehydsäure?

$CO_2 + CAd(C_{12}H_5)$ Benzamid.

$CO_2 + CAd(C_{12}H_5) + CO_2 + COC_{12}H_5,HO$ Benzaminsäure.

Subsitutionsproducte des Aldehyds und der Benzoësäure.

$COS + CO(C_{12}H_5)$ Schwefelbenzoyl.
$COJ + CO(C_{12}H_5)$ Jodbenzoyl.
$COCl + CO(C_{12}H_5)$ Chlorbenzoyl.
$COBr + CO(C_{12}H_5)$ Brombenzoyl.
$COCy + CO(C_{12}H_5)$ Cyanbenzoyl.
$CSH + CS(C_{12}H_5)$ Schwefelbenzoyl.

Ich übergehe diejenigen Verbindungen, in denen ein Theil H in $(C_{12}H_5)$ selbst durch Cl, Br u. s. w. substituirt ist.

Substitutionen des Alkohols.

$COH + CH(C_{12}H_5)HO$ Benzalkohol.

$CClH + CH(C_{12}H_5)$ Chlortoluol, aus welchem Cannizzaro *essigsaures Benzyloxyd*, den *Aether* und das *Bittermandelöl* darstellte.

$CClH + CH(C_{12}H_5)HCl$ Chloralkohol.

$CCl_2 + CClC_{12}H_5,HCl$ Hydrochlor-Trichlor-Toluol, entspricht der Benzoësäure.

$CCl_2 + CCl(C_{12}H_3Cl_2)HCl$ Bihydrochlor-Quintichlortoluol. Chlorbenzoësäure mit Substitution von 2 H durch 2 Cl in $(C_{12}H_5)$.

$CCl_2 + CCl(C_{12}H_3Cl_2)3.HCl$ Trihydrochlorquintichlortoluol.

$CCl_2 + CCl(C_{12}H_3Cl_2)$ Sexichlortoluol. Aether der vorhergehenden beiden Verbindungen.

2) *Reihe der substituirten Kohlenoxyde.*

Modus: $CO + CO$.

Der reducirte Kohlenwasserstoff $CH_2 + CH(C_{12}H_5)$ ist:
$CH + CC_{12}H_5$, entstehend analog
$CH + CC_2H_3$; und $CH + CC_{12}H_5$ = Stilbin.
$CCl + CC_{12}H_5$ Chlorstilben-Aether.

$CCl + CC_{12}H_5 + CH + CC_{12}H_5$ Chlorstilben-Aether.
$CCl + CC_{12}H_5 + CH + CC_{12}H_5, HCl$ Hydrochlor-Chlorstilben-Aether-Alkohol.
$2(CCl + CC_{12}H_5) + HCl$ Hydrochlorbichlorstilben-Alkohol-Aether.
$CS + CC_{12}H_5, HS$ Schwefelbenzen-Alkohol.
$(CS + CC_{12}H_5) + (CN + CC_{12}H_5)$ Thionessal.
$(CO + CC_{12}H_5) + (CN + CC_{12}H_5)HO$ Imabenzil.
$CO + CC_{12}H_5 + CAd + CC_{12}H_5$ Benzoinam.
$CH + CC_{12}H_5 + 2(CN + CC_{12}H_5)$ Benzoinamid.
$CH + CC_{12}H_5 + (CN + CC_{12}H_5) + (CAd + CC_{12}H_5)$ Hydrobenzamid.
$CAd + CC_{12}H_5 + 2(CS + CC_{12}H_5)HS$ Thiobenzaldin.
$CN + CC_{12}H_5 + 2(CO + CC_{12}H_5)$ Azobenzil.
$CN + CC_{12}H_5$ Benzonitril $= CyC_{12}H_5 = CCy(C_2H_3 + C(C_4H)_2)$

Das Benzen dagegen ist $COC_{12}H_5 + COC_{12}H_5$, entsprechend dem Aceton und sich auf gleiche Weise verhaltend und analog entstehend. Es giebt mit Kali-Kalk Benzoësäure und Benzin.

$$COC_{12}H_5 + COC_{12}H_5 + KO, HO$$
$$= \underset{\text{Benzoësaures Kali.}}{(CO_2 + COC_{12}H_5, KO)} + \underset{\text{Benzin.}}{C(HC_2H_3 + C(C_4H)_2)}$$

Da der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_5$ in allen diesen Verbindungen $CC_2H_3 + C(C_4H)_2$ ist, entsprechend
$CO_2 + CO$,
$(CH_2 + CH) = C_2H_3$ in der Essigsäure;
$(CH_2 + CC_2H_3) = C_4H_5$ in der Metacetonsäure, von welchen Kohlenwasserstoffen unten die Rede sein wird, so können aus der Benzoësäure, wenn derselbe abgeschieden wird, bei H-Aufnahme wie im vorliegenden Falle, $CHC_2H_3 + C(C_4H)_2$, d. h. Benzin oder Fune, bei O-Aufnahme Carboläther, $COC_2H_3 + C(C_4H)_2$ und bei Gegenwart von HO Carbolsäure, $COC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO$ entstehen. So giebt das benzoësaure Kupferoxyd bei der trocknen Destillation die Carbolsäure, indem wohl erst Benzin entsteht, welches dem CnO O entzieht, worauf der gebildete Carboläther mit auf audere Weise gebildetem Wasser in den Carbolalkohol oder die Carbolsäure übergeht.

(Fortsetzung folgt.)

IV.

Ueber Fumarsäure und Maleïnsäure. Gebromte Bernsteinsäure, Maleïnsäure und Aepfelsäure.

Im Hinblick auf die Umwandlungsfähigkeit der Bernsteinsäure in Aepfelsäure und Weinsäure (s. dies. Journ. LXXXII, 313. 315) hat A. Kekulé Versuche angestellt, ob sich nicht Fumar- oder Maleïnsäure auf analoge Art in zwei der Aepfel- und Weinsäure entsprechende und um 2 Atome Wasserstoff ärmere Säuren verwandeln lassen würden (Ann. d. Chem. u. Pharm. I. Supplem. p. 128).

Das Experiment hat zwar der Voraussetzung nicht entsprochen, aber das bemerkenswerthe Ergebniss geliefert, dass die Fumar- und Maleïnsäure sich in Bernsteinsäure umwandeln lassen und zwar vermittelst einer chemischen Reaction, die bis jetzt einzig in ihrer Art ist.

Wenn man nämlich Fumarsäure mit Wasser und Brom im Wasserbad erwärmt, so wird das Brom aufgenommen und nach dem Erkalton erhält man Krystalle der *Bibrombernsteinsäure.* Dieser Uebergang veranschaulicht sich einfach so:

$$\underset{\text{Fumars.}}{C_8\dot{H}_4O_8} + 2Br = \underset{\text{Bibrombernsteins.}}{C_8H_4Br_2O_8}$$

Es addirt sich hier also das Brom zu den Elementen der Fumarsäure, was bei den organischen Säuren bisher ohne Beispiel ist, und das Product ist identisch mit dem Substitutionsproduct eines andern Körpers — wofür ebenfalls noch kein Beispiel existirt.

Die Identität dieser Bibrombernsteinsäure mit der aus Bernsteinsäure dargestellten zeigt sich besonders in der gleichen Zersetzung ihres Silbersalzes, welches, wie jenes, inactive Weinsäure liefert.

Eine weitere ungewöhnliche Einwirkung zeigt das Verhalten des Bromwasserstoffs und des Wasserstoffs im statu nascendi gegen Fumarsäure. Es scheint der Bromwasserstoff sich ebenfalls direct mit der Fumarsäure zu vereinigen

und damit die Monobrombernsteinsäure, $C_8H_5BrO_8$, zu bilden. Indess hat die Identität der letztern zufolge der Unvollkommenheit und Trägheit der Reaction noch nicht sicher festgestellt werden können. Leicht dagegen gelingt die Assimilation des Wasserstoffs.

Wenn Fumarsäurelösung mit Natriumamalgam vermischt oder mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt wird, so verwandelt sich dieselbe in kurzer Zeit in Bernsteinsäure: $C_8H_4O_8 + 2H = C_8H_8O_8$. Diese Reaction ist bis jetzt eben so isolirt, wie die oben erwähnte der Assimilation des Broms. Doch scheint sie nicht unerhört zu sein, sondern nur wenig beobachtet, weil wenig versucht, denn der Verf. hat an der Itaconsäure dasselbe Verhalten gefunden.

Die *Maleïnsäure* theilt mit der ihr isomeren Fumarsäure dasselbe Verhalten gegen Brom, aber es entsteht neben der Bibrombernsteinsäure zugleich eine beträchtliche Menge Bromwasserstoff und eine in Wasser leichter lösliche Säure, von welcher weiter unten die Rede sein wird. Auch die auf diese Art gewonnene Bibrombernsteinsäure liefert inactive Weinsäure.

Ebenso wandelt Natriumamalgam die Maleïnsäure direct in Bernsteinsäure, aber Jodwasserstoffsäure ändert sie zuerst in Fumarsäure um. Noch leichter bewerkstelligt sich die letztere Verwandlung durch einmaliges Aufkochen der Maleïnsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Obwohl aus den vorstehend beschriebenen Versuchen keinerlei Aufschluss über die Ursache der Verschiedenheit zwischen Fumar- und Maleïnsäure erwächst, so ergiebt sich doch ein Aufschluss über die Beziehungen zwischen ihnen und der Bernsteinsäure und Weinsäure.

Abgesehen von der grossen Differenz in den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Aethylens glaubt der Verf. dasselbe mit der Fumarsäure parallelisiren zu dürfen, wenn man nachstehende Reactionen vergleicht — vorausgesetzt, dass man die zur Zeit üblichen rationellen Formeln bei Seite schiebt und die empirische derselben beibehält:

	Aethylen.	Alkohol.		Fumars.	Aepfelsäure.
	$C_4H_4 + 2\dot{H}$	$= C_4H_6O_2$		$C_8H_4O_8 + 2\dot{H}$	$= C_8H_6O_{10}$
		Aethylenbromid.			Bibrombernsteinsäure.
	$C_4H_4 + Br_2$	$= C_4H_4Br_2$		$C_8H_4O_8 + 2Br$	$= C_8H_4Br_2O_8$
		Aethylbromid.			Monobrombernsteins.
	$C_4H_4 + HBr$	$= C_4H_5Br$		$C_8H_4O_8 + HBr$	$= C_8H_5BrO_8$
		Aethylwasserstoff.			Bernsteins.
	$C_4H_4 + 2H$	$= C_4H_6$		$C_8H_4O_8 + 2H$	$= C_8H_6O_8$
		Glykol.			Weinsäure.
	$C_4H_4 + 2\ddot{H}$	$= C_4H_6O_2$		$C_8H_4O_8 + 2\ddot{H}$	$= C_8H_6O_{12}$

Die Fumarsäure verhält sich also in eben der Weise als Radical der Weinsäure, wie das Aethylen das Radical des Glykols ist, und sie steht zur Aepfelsäure in derselben Beziehung wie das Aethylen zum Alkohol etc.

Legt man die rationellen Formeln der Fumarsäure und Weinsäure zu Grunde, so ergiebt sich folgende Uebersicht

Aethylen.	Fumarsäure.		
C_4H_4	$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$		
Aethylenbromid.	Bibrombernsteinsäure.	Aethylwasserstoff.	Bernsteinsäure.
$C_4H_4Br_2$	$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Br_2\\O_4\end{matrix}$	C_4H_6	$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H_2\\O_4\end{matrix}$
Bromwasserstoffs. Glykol.	Monobromäpfelsäure.	Alkohol.	Aepfelsäure.
$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Br\\O_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Br\\O_6\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H\\O_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H\\O_6\end{matrix}$
Glykol.	Weinsäure.		
$\begin{matrix}H\\C_4H_4\\H\end{matrix}\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$		

Die bis dahin noch nicht dargestellte Monobromäpfelsäure hat der Verf. leicht aus Fumarsäure und aus Bernsteinsäure gewonnen und aus ihr hat er rückwärts wieder die Aepfelsäure dargestellt.

Die wenigen bekannten Thatsachen über das Verhalten der *Bibrombernsteinsäure* veranlassten den Verf. zu einer genaueren Untersuchung ihrer Salze und deren Zersetzungsproducte (Ann. d. Chem. u. Pharm. I. Suppl. p. 351).

Die dazu erforderliche Säure wurde nach früher angegebenen Methoden (dies. Journ. LXXXII, 315) sowohl aus der Bernsteinsäure als auch aus der Fumarsäure dargestellt und der Verf. bemerkt nur noch, dass man in jedem Rohr nicht mehr als 12 Grm. Bernsteinsäure mit 12 C.C. Wasser und 11 C.C. Brom erhitzen solle, und dass die unreine braune Bernsteinsäure bessere Ausbeute giebt als die reine weisse. Im günstigsten Fall erhält man nur $\frac{1}{3}$ der berechneten Menge, weil sich ausser Kohlensäure, Bromwasserstoff, Bromoform noch andere Nebenproducte bilden.

Die Bibrombernsteinsäure lässt sich auch, wie unten erwähnt werden soll, auf andere Weise aus der Fumarsäure gewinnen als nach der früher angegebenen Methode.

Die *Salze der Bibrombernsteinsäure* sind zweibasig und krystallisiren zum Theil ziemlich gut. Saure Salze scheinen nicht zu existiren. Sie zersetzen sich in kochendem Wasser alle, aber die Zersetzungsproducte sind verschieden je nach der Base, an welche die Säure gebunden war.

Das *Ammoniaksalz* $(\dot{N}H_4)_2C_8H_2Br_2O_6$ erhält man bei langsamem Verdunsten in grossen durchsichtigen Krystallen, die sich sehr leicht in Wasser lösen.

Das *Natronsalz*, $\dot{N}a_2C_8H_2Br_2O_6+8\dot{H}$, scheidet sich aus Wasser in undeutlichen Krystallen, aus siedendem Alkohol in grossen perlglänzenden Blättern aus, die an trockner Luft verwittern und sich sehr leicht in Wasser lösen.

Das *Kalksalz*, $\dot{C}a_2C_8H_2Br_2O_6+4\dot{H}$, bildet sternförmig gruppirte Prismen, durch Alkohol aus wässriger Lösung gefällt ein weisses Pulver. Es verliert bei 100^0 kein Wasser, sondern wird erst bei 150^0 wasserfrei.

Das *Bleisalz* fällt nieder, wenn Ammoniak zu der Mischung von Bleizucker mit dem Ammoniaksalz gesetzt wird.

Das *Silbersalz* ist schon früher beschrieben (s. dies. Journ. LXXXII, 313).

Der *Aether der Bibrombernsteinsäure* $(C_4H_5O)_2C_8H_2Br_2O_6$ entsteht leicht, sowohl durch Behandlung einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoffgas, als auch durch Zersetzung des Bibromsuccinylchlorids (s. unten).

sich auch daraus die Bildung der Bernsteinsäure bei Einwirkung des Natriumamalgams.

Monobromäpfelsaures Bleioxyd scheidet sich bei Vermischung des sauren Natronsalzes mit Bleizuckerlösung als amorphes fast unlösliches Pulver aus $\dot{P}b_2C_8H_3BrO_8$, welches aus heisser Bleizuckerlösung umkrystallisirt werden kann. Das krystallisirte Salz verliert bei 170⁰ 4,94 p.C. Wasser und besteht darnach aus $\dot{P}b_2C_8H_3BrO_8 + 2\dot{H}$. (Die Rechnung verlangt 4,11 p.C.)

Ob die Monobromäpfelsäure isolirbar ist, steht noch nicht fest.

Brommaleïnsäure. Wird die neutrale Lösung des bibrombernsteinsauren Baryts gekocht, so wird sie sauer, es scheidet sich ein wenig des mit dem weinsauren isomeren Barytsalzes ab und die Lösung liefert hinlänglich eingedampft ein in weissen Warzen krystallisirendes Barytsalz, von welchem man bei Zusatz von Alkohol zur Mutterlauge noch mehr erhält. Durch Waschen mit Alkohol befreit man es vom Brombaryum und durch Umkrystallisiren aus Wasser wird es rein. Dieses Barytsalz, das Hauptproduct bei jener Zersetzung, hat zwar zufolge zahlreicher Analysen eine sehr nahe mit dem bromäpfelsauren Baryt übereinstimmende Zusammensetzung, wird aber vom Verf. als saures *brommaleïnsaures* angesehen, dessen Zusammensetzung im Fall eines Wassergehalts mit dem des bromäpfelsauren identisch ist. Nun ist zwar das fragliche Barytsalz vor der Analyse bei 100⁰ getrocknet worden, aber hierbei verliert es einerseits nicht alles Wasser, andererseits schon etwas seiner Säure; daher das mangelhafte Zusammenstimmen der analytischen mit den berechneten Daten:

										Berechnet als	
										Bromäpfels.	Brommaleïns.
C	17,18	16,79				17,43				17,11	18,28
H	1,19	1,19				1,16				1,42	0,76
Br	29,51	29,59	29,22			29,53				28,52	30,48
Ba	25,53	25,41	25,06	24,90	24,74	25,38	25,17	24,85	24,84	24,44	26,09
O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28,57	24,39

Der saure brommaleïnsaure Baryt $(\dot{B}a\dot{H})C_8HBrO_6$ krystallisirt stets in Warzen und giebt, wenn er mit Baryt abgesättigt wird, im Kochen niemals weinsaures, sondern nur neutrales brommaleïnsaures Salz.

Die freie *Brommaleïnsäure* erhält man durch Zersetzung s Barytsalzes mit Schwefelsäure, aus dem zur Trockne dampften Rückstand mittelst Aether ausgezogen in grossen ismatischen Halbkugelaggregaten. Sie löst sich sehr leicht Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 125—126°, rliert bei 150° Wasser und liefert dann eine bei 212° stillirende Flüssigkeit. Das Destillat bildet zwei Schich-n, die sich geschüttelt wieder vereinigen und die ursprüng-h krystallisirte Säure wieder geben. Diess ist auch das erhalten der Maleïnsäure. Das Brommaleïnsäureanhydrid ldet sich auch bei Destillation des sauren Barytsalzes und reinigt sich auch mit dem übergegangenen Wasser zur ystallisirten Säure.

Die über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknete iure besteht aus $C_8H_3BrO_8$. Sie giebt mit Kalk gekocht ine der Weinsäure isomere Säure, mit Natriumamalgam icht Bernsteinsäure. Mit Ueberschuss von Brom erwärmt ebt sie ausser einigen Nebenproducten eine zerfliessliche ystallinische Säure, anscheinend Bibromweinsäure.

Brommaleïnsaures Natron bleibt beim Verdampfen als ures Salz in Gestalt einer strahligen Krystallmasse zurück, e hartnäckig Wasser zurückhält. Aehnliches Product giebt s saure bromäpfelsaure Natron (s. oben). Es giebt beim ochen mit Kalk keine dem weinsauren Kalk isomere Ver-ndung.

Das *saure Barytsalz* ist oben beschrieben. Das *neutrale trytsalz*, sei es aus Bibrombernsteinsäure oder direct aus ommaleïnsäure dargestellt, besteht aus weissen kleinen rystallen $\dot{B}a_2C_8HBrO_6$, die hartnäckig Wasser zurück-lten.

Das *neutrale Kalksalz*, $\dot{C}a_2C_8HBrO_6 + 4\dot{H}$, krystallisirt Warzen, welche über Schwefelsäure die Hälfte und bei 0° den Rest ihres Krystallwassers verlieren, aber an der ift dasselbe völlig wieder aufnehmen.

Das *Bleisalz* fällt beim Zusatz von [illegible] ommaleïnsäure als weisser Niederschlag, [illegible] $2\dot{H}$, der bald krystallinisch wird und bei [illegible] sein Kry-lwasser verliert.

Das *Silbersalz*, durch doppelte Zersetzung erhalten, ist ein käsiger Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in weissen Nadeln $\dot{A}g_2C_8HBrO_6$ absetzt. Es ist in kochendem Wasser sehr beständig. — Dampft man dasselbe mit überschüssiger Brommaleïnsäure ein und behandelt den Rückstand mit Aether, so hinterbleibt ein in Wasser leicht lösliches saures Salz, welches krystallisirt erhalten werden kann.

Doppelsalze bildet die Brommaleïnsäure mit Kalk-Natron, $(\dot{C}a\dot{N}a)C_8HBrO_6 + 4\dot{H}$, und mit Natron-Baryt.

Die *mit Weinsäure isomere Säure*, welche bekanntlich (s. dies. Journ. LXXXII, 313. 315) durch Kochen des bibrombernsteinsauren Silberoxyds entsteht, bildet sich auch beim Kochen des neutralen bibrombernsteinsauren Kalks, zwar nicht in so reichlicher Menge, als die Theorie verlangt, aber immerhin in solcher Quantität, dass diese Darstellungsweise empfehlenswerth ist. Gleichzeitig entsteht dabei ein leichtlösliches Kalksalz, dessen Zusammensetzung und Verhalten gleich dem des brommaleïnsauren Natrons und Baryts (s. oben) ist und welches daher entweder brommaleïnsaurer oder bromäpfelsaurer Kalk ist.

Die auf diese Art gewonnene Isomere der Weinsäure hielt der Verf. früher (a. a. O.) mit Perkin und Duppa wegen des Verwitterns ihrer Krystalle und ihrer optischen Indifferenz für Traubensäure, bei genauerer Untersuchung derselben ist er aber von jener Ansicht zurückgekommen. Es findet sich nämlich in den Eigenschaften derselben eine einzige, welche eine constante Verschiedenheit von der Traubensäure darbietet, diese ist das Verhalten des Kalksalzes. Auf die missglückten Versuche der Spaltung der Säure nach Pasteur's Methoden legt der Verf. keinen entscheidenden Werth, da er mit zu geringen Mengen arbeitete.

Wird das Kalksalz aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt, so scheidet es sich stets in durchsichtigen würfelförmigen Individuen mit 6 At. Krystallwasser aus, während das traubensaure Salz unter diesem Umständen in kleinen weissen Prismen mit 8 At. Wasser krystallisirt.

Dabei ist es gleichgültig, ob aus Fumarsäure oder Bernsteinsäure dargestellte Bibrombernsteinsäure angewendet wurde, oder ob man die aus dem bibrombernsteinsauren Silber resultirende Säure wählte — die Kalksalze aller dieser Producte verhalten sich gleich. Bei 180—200° verliert das Kalksalz sein Wasser und ist dann gleich dem natürlichen traubensauren zusammengesetzt. Löst man das Kalksalz in Salzsäure und fällt mit Ammoniak, so scheiden sich kleine Prismen aus, die wie der gewöhnliche traubensaure Kalk 8 At. Krystallwasser enthalten, die aber in siedendem Wasser gelöst beim Erkalten wieder die würfelförmigen Individuen mit 6 Atomen Wasser geben. Dasselbe geschieht mit den bei 200° entwässerten Krystallen. Schliesslich unterscheidet sich der künstliche traubensaure Kalk von dem natürlichen durch etwas grössere Löslichkeit in Wasser.

Die Bibrombernsteinsäure erhält man auch noch aus dem *Fumarylchlorid*, wenn dieses in Bibromsuccinylchlorid übergeführt und durch Wasser zerlegt wird (Ann. d. Chem. u. Pharm. II. Supplem. 85). Das Fumarylchlorid ist eine bei 160° destillirende Flüssigkeit, welche aus (84 Grm.) Fumarsäure und (290 Grm.) Phosphorchlorid PCl_5 bei 170° bereitet wird. Durch Erwärmen mit Brom bei 150° nimmt es davon 2 Atome auf und geht in das von Perkin und Duppa dargestellte Bibromsuccinylchlorid über

$$\underset{\text{Fumarylchlorid.}}{C_8H_2O_4Cl_2} + 2Br = C_8H_2Br_2O_4, Cl_2.$$

Dieses ist eine farblose Flüssigkeit von 218—220° Siedepunkt, welche beim Kochen mit Wasser sogleich Bibrombernsteinsäure neben Salzsäure liefert und mit Alkohol den bibrombernsteinsauren Aether giebt.

Das *Anhydrid der Bibrombernsteinsäure* entsteht durch Erwärmen des bei 196° (nicht 176° nach Pelouze) siedenden Maleïnsäureanhydrids mit Brom auf 100°. ($C_8H_2O_6 + Br_2 = C_8H_2Br_2O_6$.) Es bildet eine gelbe Flüssigkeit, die bald krystallinisch erstarrt, über gebranntem Kalk aufbewahrt das anhängende Brom verliert und aus Schwefelkohlenstoff in farblosen Blättern krystallisirt. Diese schmelzen unter 100° und zersetzen sich bei 180° in Bromwasserstoff und

Brommaleïnsäureanhydrid ($C_8H_2Br_2O_6 — HBr = C_8HBrO_6$). Aus ihnen entsteht

Isobibrombernsteinsäure, wenn man die Krystalle in kaltem Wasser löst und die Lösung freiwillig verdunsten lässt; kocht man aber die Lösung, so entweicht Bromwasserstoff und es entsteht Isobrommaleïnsäure. Die Isobibrombernsteinsäure hat gleiche Zusammensetzung mit der Bibrombernsteinsäure, und das Anhydrid der letzteren muss wohl als das der Isobibrombernsteinsäure betrachtet werden. Sie bildet grosse durchsichtige Krystalle, $C_8H_4Br_2O_8$, die bei 150° schmelzen, sich leicht in Wasser lösen und sowohl dadurch, als durch mehrere Zersetzungsarten von der Bibrombernsteinsäure unterscheiden. Bei 180° oder schon in wässriger kochender Lösung zersetzen sie sich in Isobrommaleïnsäure. Dasselbe findet statt, wenn ihr Barytsalz in Wasser gekocht wird. Dagegen zerfällt ihr Silbersalz in dieselben Producte wie das bibrombernsteinsaure.

Die *Isobrommaleïnsäure*, $C_8H_3BrO_8$, am bequemsten durch Einkochen des in Wasser gelösten Isobibrombernsteinsäureanhydrids dargestellt, krystallisirt in kleinen sternförmig vereinten Prismen, die bei 160° schmelzen, und unterscheidet sich bei sonst grosser Aehnlichkeit von der Brommaleïnsäure durch ihren Schmelzpunkt und durch die leichte Zersetzbarkeit ihres Silbersalzes.

Ausser auf die vorher angeführten Weisen entsteht die Isobrommaleïnsäure auch als Nebenproduct bei der Bereitung der Bibrombernsteinsäure aus Maleïnsäure und sie ist die oben erwähnte in Wasser leichter lösliche Säure. Es ist daher anzunehmen, dass bei diesem Process das Brom, eines Theils sich zu der Maleïnsäure addirend, Isobibrombernsteinsäure bildet, andererseits mit einem Theil der aus Maleïnsäure vermittelst Bromwasserstoff entstandenen Fumarsäure sich verbindet und damit Bibrombernsteinsäure liefert.

Dass die Maleïnsäure durch Einwirkung von Jod- oder Bromwasserstoff in die Fumarsäure und nicht in eine mit

dieser isomere Säure übergehe, hat der Verf. durch wiederholte Versuche festgestellt, ebenso, dass diese nämliche Umwandlung durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure erfolgt.

V.

Ueber Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Brenzweinsäure und Aconsäure.

Da die Citronensäure bei trockner Destillation bekanntlich zwei isomere Säuren liefert, welche mit den aus der Aepfelsäure abstammenden Isomeren eine gewisse Analogie zeigen und sogar ihnen homolog sind (wenn man ihre empirische Zusammensetzung vergleicht: $C_8H_4O_8$, Fumar- und Maleïnsäure, $C_{10}H_6O_8$, Itacon- und Citraconsäure), so hat Kekulé (Ann. der Chem. u. Pharm. I. Supplem. p. 338, II. Supplem. p. 94) versucht, auf dieselbe Weise chemische Veränderungen von homologer Form an der Citracon- und und Itaconsäure hervorzubringen, wie sie ihm an der Fumar- und Maleïnsäure gelungen waren (s. vorstehende Abhandlung). In der That hat sich bestätigt, dass der Weg der Bromirung zu einer der Bibrombernsteinsäure homologen Säure führt, deren Silbersalz in eine der Weinsäure homologe Säure und Bromsilber zerfällt, auch hat man durch Addition von Wasserstoff die der Bernsteinsäure homologe Säure erhalten.

Die *Itaconsäure* nimmt sehr leicht *Brom* auf und bildet damit die *Bibrombrenzweinsäure*, $C_{10}H_6Br_2O_8$, wenn man in den durch die Formel angezeigten Aequivalentverhältnissen die beiden Bestandtheile unter wenig Wasser zusammenbringt. Beim Erkalten der sich von selbst erhitzenden Mischung krystallisirt die gebromte Säure aus und wird durch einmaliges Umkrystallisiren hinlänglich rein. Sie ist sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und zersetzt sich in ihren Salzen, wenn deren Lösung erhitzt wird, ausnehmend leicht. Durch Natriumamalgam

wird sie in *Brenzweinsäure*, $C_{10}H_8O_8$, übergeführt, und diese nämliche Säure bildet sich auch direct bei Behandlung der Itaconsäure mit demselben Mittel. Der letztere Weg ist sehr leicht ausführbar und man gewinnt die dabei entstandene Brenzweinsäure, wenn man die mit Salzsäure übersättigte und eingedampfte Masse mit Alkohol auszieht, die alkoholische Lösung verdampft und den Rückstand mit Aether erschöpft. Einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser macht die Säure rein. Sie bildet dann sternförmig gruppirte Prismen, die bei 110—112,5^0 schmelzen, sehr leicht in Wasser Aether und Alkohol sich lösen und zweifellos mit der durch trockne Destillation aus Weinsäure und Traubensäure erhaltenen Brenzsäure identisch sind. Diess zeigen auch die Eigenschaften der Salze, von denen der Verf. folgende dargestellt hat.

Brenzweinsaures Ammoniak verliert leicht die Hälfte seines Ammoniaks und geht in das luftbeständige schön krystallisirbare saure Salz, $C_{10}H_7(NH_4)O_8$, über.

Brenzweinsaurer Baryt ist sehr leicht in Wasser löslich und bildet kleine Prismen, die bei 100^0 aus $C_{10}H_6Ba_2O_8$ bestehen.

Das *Kalksalz* scheidet sich bei Bildung durch doppelt Zersetzung aus nicht sehr concentrirten Flüssigkeiten allmählich in grösseren Krystallen ab, $C_{10}H_6Ca_2O_8 + 4\dot{H}$, welche ihr Wasser erst bei 160^0 verlieren.

Das *Bleisalz* bildet nach einiger Zeit ausscheidende sternförmig gruppirte Prismen, die in kaltem Wasser fast gar nicht, in kochendem sich lösen.

Das *Silbersalz*, $C_{10}H_6Ag_2O_8$, löst sich in siedendem Wasser nur wenig, leichter bei Anwesenheit von etwas Ammoniak und krystallisirt dann in mikroskopischen Prismen.

Die Salze der Bibrombrenzweinsäure zersetzen sich beim Erhitzen ihrer Lösungen stets unter Abscheidung beider Bromatome und der Process verläuft entweder nach der Gleichung: $C_{10}H_6Br_2O_8 + 4\dot{H} = C_{10}H_8O_{12} + 2.HBr$, oder nach dem Schema: $C_{10}H_6Br_2O_8 - 2.HBr = C_{10}H_4O_8$. Das erstere findet statt bei der Zersetzung der Säure durch

Silberoxyd und das gebildete Product ist eine nur schwer krystallisirende Säure, deren Barytsalz nahezu mit der Formel $C_{10}H_6Ba_2O_{12}$ übereinstimmte. Das zweite tritt ein beim Kochen der Säure mit den kohlensauren Salzen des Kalis und Natrons oder den Hydraten des Baryts und Kalks. Am besten gelingt die Zersetzung, wenn das neutrale Natronsalz gekocht, die dabei sauer gewordene Lösung mit kohlensaurem Natron wieder neutralisirt und darnach eingedampft wird. Aus der hinlänglich concentrirten Flüssigkeit krystallisirt dann das Natronsalz der

Aconsäure in rhombischen Tafeln, die man durch Umkrystallisiren gross und wasserhell erhält. Dieses Natronsalz, $C_{10}H_3NaO_8 + 6\dot{H}$, reagirt neutral, verwittert langsam und verliert bei 100° sein Krystallwasser.

Das *Barytsalz*, direct aus dem Salze der Bibrombrenzweinsäure dargestellt, fällt durch Alkohol flockig aus der Lösung, zieht aber leicht Feuchtigkeit an. Aus siedendem verdünnten Weingeist krystallisirt es in Nadeln.

Die Aconsäure ist krystallisirbar und sehr leicht in Wasser löslich.

So wie die Itaconsäure, so werden auch Citraconsäure und die aus letzterer durch Erhitzen mit Jodwasserstoff bei 100° gewonnene Mesaconsäure durch Natriumamalgam in Brenzweinsäure umgewandelt, von denen beide denselben Schmelzpunkt von 114° besitzen. Aus der Mesaconsäure kann man aber auch durch Digestion mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 140° Brenzweinsäure erhalten und diese besitzt den Schmelzpunkt von 112,5°. Die aus der Citraconsäure dargestellte Brenzweinsäure enthält für sich wie in ihren Salzen etwas zu wenig Kohlenstoff (45,16 statt 45,45).

Gleicherweise vereinigen sich auch Citracon- und Mesaconsäure mit je 2 Atomen Brom und die dabei entstehenden Säuren sind mit der Bibrombrenzweinsäure isomer, unterscheiden sich aber von der aus der Itaconsäure dargestellten wesentlich und es existiren demnach drei isomere gebromte Brenzweinsäuren, die der Verf. durch die Vorsetzsylben Ita-, Citra- und Mesa- unterscheidet, wobei an ihre Abstammung erinnert wird.

Die Citraconsäure vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, die Mesaconsäure erst bei 60—80° mit Brom. Die aus ersterer entstehende *Citrabibrombrenzweinsäure* ist sehr leicht in Wasser, Aether und Alkohol löslich und darum schwierig krystallisirbar. Die *Mesabibrombrenzweinsäure* ist weit weniger löslich als die vorige, aber leichter, als die Itabibrombrenzweinsäure, und krystallisirt nie deutlich. Die Salze beider zerlegen sich bei Anwesenheit von Base im Kochen sehr leicht und liefern ganz andere Producte als die entsprechende Zersetzung der Itabibrombrenzweinsäure. Es scheidet sich nämlich nur 1 Atom Brom als Bromwasserstoff, gleichzeitig aber auch Kohlensäure aus, so entsteht *Bromcrotonsäure*,

$$C_{10}H_6Br_2O_8 = (HBr + 2\ddot{C}) = C_8H_5BrO_4.$$

Am bequemsten eignet sich das Kalksalz zu diesem Zweck, welches durch Vermischung von citrabibrombrenzweinsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium und Zusatz von Weingeist, als weisses Krystallpulver, bei 120° = $C_{10}H_4Br_2Ca_2O_8$, erhalten wird. Kocht man es in Wasser, so entweicht Kohlensäure und die Lösung setzt weisse Warzen von bromcrotonsaurem Kalk ab:

$$C_{10}H_4Br_2Ca_2O_8 = C_8H_4BrCaO_4 + CaBr + 2\ddot{C}.$$

Die *Bromcrotonsäure* bildet lange platte Nadeln, ähnlich der Benzoësäure, schmilzt bei 65°, unter wenig Wasser selbst unter 50° und löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser. Heiss gesättigte Lösungen scheiden über 50° ölförmige Säure aus, die langsam krystallinisch erstarrt. Die Säure ist unzersetzt flüchtig, riecht entfernt wie Buttersäure und verwandelt sich in diese durch Behandlung mit Natriumamalgan, $C_8H_5BrO_4 + Na_2 + H_2 = C_8H_7NaO_4 + NaBr$. Wahrscheinlich geht die Bromcrotonsäure durch Auswechslung des Broms gegen ein Aequivalent Wasserstoff zunächst in Crotonsäure und diese unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasserstoff in Buttersäure über.

Bromcitraconsäure. Während die wasserhaltige Citraconsäure mit Brom kein Substitutionsproduct giebt, sondern sich nur additionell verbindet, liefert dagegen das Anhydrid der Citraconsäure ein solches. Man erhält es durch Be-

handlung des letzteren mit trocknem Brom bei 140° in zugeschmolzenen Röhren. Es siedet bei etwa 225° und krystallisirt aus Aether oder Schwefelkohlenstoff in grossen Blättern, $C_{10}H_3BrO_{10}$, welche bei 95° schmelzen. Wahrscheinlich bildet sich zuerst bei dieser Operation zweifachgebromtes Brenzweinsäureanhydrid, welches bei weiterem Erhitzen unter Abscheidung von Bromwasserstoff das *Bromcitraconsäureanhydrid* giebt, es gelingt aber nicht, das erstere rein darzustellen.

Seltsamer Weise lässt sich das Bromcitraconsäureanhydrid aus siedendem Wasser unverändert umkrystallisiren, während es in kaltem Wasser allmählich, in warmem schnell in Bromcitraconsäurehydrat, $\dot{H}_2C_{10}H_3BrO_6$, übergeht. Umgekehrt zerfällt dieses letztere sehr leicht, schon beim freiwilligen Verdunsten an der Luft oder über Schwefelsäure, in das Anhydrid und Wasser.

Das Bromcitraconsäureanhydrid entsteht auch bei der Destillation der Citrabibrombrenzweinsäure und sammelt sich theils im Retortenhals krystallinisch an, theils geht es als nachher erstarrendes Oel über:

$$C_{10}H_6Br_2O_8 = HBr + 2\dot{H} + C_{10}H_3BrO_6.$$

Das *bromcitraconsaure Silberoxyd* scheidet sich aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure bei Zusatz von Silbernitrat als flockiges Präcipitat aus, welches bald krystallinisch wird. Es besteht bei 100° aus $C_{10}H_3BrAg_2O_8$.

Das Barytsalz, auf ähnliche Weise dargestellt, scheidet sich allmählich in deutlichen Krystallen ab.

Das Kalksalz fällt bei Zusatz von Alkohol als ein krystallinisches Pulver.

Betrachtet man die Zusammensetzung der Aconsäure, Itaconsäure und Brenzweinsäure, so enthalten sie bei derselben Menge Kohlen- und Sauerstoff, um je 2 Atome differirende Mengen Wasserstoff. Für die Brenzweinsäure existirt ein Homologon in der Bernsteinsäure und für die Itaconsäure in der Fumarsäure, aber die Aconsäure steht bis jetzt noch isolirt da. Vergleicht man ferner die beiden anderen isomeren Säuren Citracon- und Mesaconsäure

den aus der Aepfelsuure abgeleiteten Isomeren, der Fumar- und Maleïnsäure, so muss, wenn man als Homologon der Itaconsäure die Fumarsäure ansieht, die Maleïnsäure das Homologon für Citracon- oder Mesaconsäure sein, wenn man nicht etwa auch die Fumarsäure als Homologon der Mesaconsäure ansehen will. In der That zeigt die Fumarsäure mehr Analogie mit der Mesaconsäure, denn sie entsteht auf dieselbe Art aus der Maleïnsäure wie die Mesaconsäure aus der Citraconsäure, und die Maleïnsäure gleicht darin der Citraconsäure, dass sie wie diese leicht ein Anhydrid bildet, welches wieder durch Wasseraufnahme in dieselbe Säure übergeht.

Die beiden aus der Aepfelsäure abstammenden Isomeren, $C_8H_4O_8$, unterscheiden sich von der Bernsteinsäure durch einen Mindergehalt von 2H. Die aus der Citronensäure abstammenden drei Isomeren, $C_{10}H_6O_8$, stehen in derselben Relation zu der Brenzweinsäure, einem Homologon der Bernsteinsäure. Beiderlei Abkömmlinge besitzen die bemerkenswerthe Neigung, durch directe Aufnahme von Wasserstoff in das ihnen zugehörige wasserstoffreichste Glied überzugehen und zwar liefert Fumar- und Maleïnsäure die Bernsteinsäure, Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure die Brenzweinsäure. Während aber die durch Wasserstoffaddition in beiden Reihen entstehenden Endglieder identisch sind, finden zwischen denen durch Aufnahme von Brom entstehenden Producten wesentliche Verschiedenheiten statt.

Der Verf. sucht diese Thatsachen der Isomerien und was damit in Verbindung steht, durch die Hypothese zu erklären, dass die Bernsteinsäure einerseits, $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, und die Brenzweinsäure andererseits, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, geschlossene Moleküle seien, in deren constituirenden Atomen alle Verwandtschaftseinheiten gesättigt sind, während diess bei den wasserstoffärmeren Abkömmlingen derselben nicht der Fall ist. Je nachdem nun das eine Paar intraradicaler Wasserstoffatome (welches durch die Verwandtschaft des einen Kohlenstoffdoppelatoms gebunden ist) austrete oder das andere entstehe aus der Bernsteinsäure entweder die Fumar-

oder die Maleïnsäure. Da nun in der Brenzweinsäure drei Paar intraradicaler Wasserstoffatome vorhanden seien, so können sich darnach durch Austritt je eines Paares drei verschiedene Isomere: Citracon-, Itacon- oder Mesaconsäure bilden. Wie aber die Umbildung der Maleïnsäure in die Fumarsäure und der Citraconsäure in Mesaconsäure vorgehe, deutet der Verf. nicht an.

VI.

Ueber die gebromten Producte aus Itacon-, Citracon-, Butter- und Capronsäure.

Dieselbe Versuchsreihe, welche Kekulé mit der Itacon- und Citraconsäure angestellt hat (s. vorstehende Abhandlung), ist auch von Cahours (*Compt. rend. t. LIV*, 175 u. 506) ausgeführt. Beide Experimentatoren stimmen in mehreren Thatsachen überein, in anderen entfernen sie sich von einander, wie wir im Verlauf dieser Mittheilung hervorheben werden.

Wenn Citraconsäure mit 2 Aeq. Brom behandelt wird, so entsteht durch Addition das gebromte Product $C_{10}H_6BrO_8$. Dieses ist nach Kekulé die Bibrombrenzweinsäure, nach Cahours Bibromcitraconsäure, ein gebromtes Substitut einer der Bernsteinsäure homologen Säure.

Wird diese gebromte Säure mit Kali nicht vollständig gesättigt und gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure und es entsteht ein Kalisalz, dessen Säure aus Aether in langen Nadeln krystallisirt. Dieses Product soll auch entstehen, wenn Itaconsäure auf dieselbe Art behandelt wird, was nach Kekulé's mit Analysen belegten Versuchen durchaus irrig ist. Diese in Nadeln krystallisirte Säure fand Cahours anfangs aus $C_8H_6Br_2O_4$ zusammengesetzt und erklärte sie mit der Bibrombuttersäure für identisch; später jedoch überzeugte er sich, dass er sich bei der Analyse um 16 p.C. Brom geirrt hatte, und ertheilt dann ihr dieselbe

Formel, welche **Kekulé** gefunden hatte, $C_8H_5BrO_4$. **Cahours** nennt sie *Monobrompropylallylsäure*, nach **Kekulé** ist sie Bromcrotonsäure.

Die Zerspaltung der Bibromcitraconsäure geht nach **Cahours** demnach in zwei Phasen vor sich: zuerst entsteht unter Entwickelung von Kohlensäure $C_8H_6Br_2O_4$ und aus dieser unter Entwickelung von Bromwasserstoff $C_8H_5BrO_4$. Die Säure $C_8H_6Br_2O_4$ betrachtet der Verf. als mit der Bibrombuttersäure nicht identisch, sondern nur isomer.

Die *Bibrombuttersäure*, welche der Verf. durch Erhitzen von Monobrombuttersäure mit Brom bei 140^0 darstellte, bildet lange farblose Prismen von 45—48^0 Schmelpunkt und 230—232^0 Siedepunkt, wobei sie sich ein wenig zersetzt. Sie bildet leicht einen Aether, wenn ihre heisse alkoholische Lösung mit Chlorwasserstoffgas behandelt wird; derselbe ist flüssig, riecht angenehm und siedet bei 191—193^0. Mit Basen bildet die Säure im Allgemeinen lösliche und leicht krystallisirbare Salze.

Die *Valeriansäure* verhält sich gegen Brom bei 140—145^0 ebenso wie die Buttersäure. Es bildet sich eine flüssige gebromte Säure, die zwischen 226 und 230^0 ohne merkliche Zersetzung siedet und einen Aether von 190—194^0 Siedepunkt liefert. [Mangel an Analysen lässt nicht erkennen, ob diese Säure einfach- oder zweifach-gebromte sei. D. Red.]

Capronsäure mit $\frac{4}{3}$ Theilen Brom bei 140^0 behandelt, liefert eine farblose Säure von 240^0 Siedepunkt und einem der Capronsäure ähnlichen Geruch. Dieselbe geht durch Behandlung mit Silberoxyd und Kalihydrat in Leucinsäure, mit Ammoniak in Amidocapronsäure d. h. in Leucin über. Der Verf. veranschaulicht diess durch folgendes Schema:

$$C_{12}H_{11}BrO_4 + \dot{K}\dot{H} = HBr + C_{12}H_{12}O_6.$$
$$C_{12}H_{11}BrO_4 + 2.NH_3 = NH_4Br + C_{12}H_{11}(NH_2)O_4.$$

Die oben erwähnte Monobrompropylallylsäure bildet leicht krystallisirbare Salze, und ist im Stande, sich mit weiteren Aequivalenten Brom zu verbinden. Dadurch entsteht zunächst ein Product $C_8H_5Br_3O_4$, welches an Kali $\frac{1}{3}$ seines Broms und 1 At. Wasserstoff abtritt, $C_8H_4Br_2O_4$; dieses nimmt seinerseits wieder Brom auf und bildet

$C_8H_4Br_4O_4$, welches Product fernerhin durch Kali zerlegt werden kann.

Aus der Propylallylsäure, $C_8H_6O_4$, leiten sich nach dem Verf. drei gebromte Säuren ab, indem zuerst eine der Bibrombuttersäure isomere entsteht, aus welcher nachher die Mono-, Bi- und Tribrompropylallylsäuren sich bilden.

Die *Monobromönanthylsäure* zersetzt sich mit Ammoniak in Valeramidsäure und Alanin.

VII.

Ueber Acroleïn und Acrylsäure.

Behufs neuer Untersuchung der acrylsauren Salze hat Dr. A. Claus (Ann. d. Chem. und Pharm. II. Supplem. p. 117) zunächst eine ausgiebigere Methode zur Darstellung der Acrylsäure, als wie sie Redtenbacher angiebt, ausfindig zu machen gesucht. Er behandelte desshalb das nach bekannten Vorschriften dargestellte Acroleïn mit saurem chromsauren Kali oder Braunstein und Schwefelsäure, mit Chlorwasser, Salpetersäure und dergleichen, erhielt aber dabei gar keine Acrylsäure, sondern mit Hülfe des chromsauren Kalis nur Ameisensäure, mittelst Braunsteins eine schlammige Kohle, mittelst Chlorwassers ein Substitutionsproduct und mittelst Salpetersäure Oxalsäure neben Glykolsäure. Beim Stehen des Acroleïns an der Luft entstand zwar ein wenig Acrylsäure, das meiste aber aber verwandelt sich in Disacryl.

Eine bemerkenswerthe Verbindung bildete sich bei Behandlung des Acroleïns mit alkoholischer Kalilösung unter lebhafter Einwirkung. Sie hat die Eigenschaft[illegible] einer schwachen Säure, wird aus der Kalilösung durc[illegible] Säuren als amorpher, in Basen löslicher Köper gefällt, [illegible] sich leicht in Alkohol und Aether und besitzt di[illegible] mensetzung des Acroleïns, jedoch mit sechsfach[illegible] Atomgewicht. Der Verf. nennt die Substanz [illegible]

Hexacrolsäure. Sie scheidet sich aus alkoholischer Lösung als Oel aus und erstarrt darnach amorph, treibt aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus und wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. Für sich erhitzt stösst sie unangenehm stechende Dämpfe aus, darauf ölige widrig riechende Producte. Ihre ganz unkrystallinischen Verbindungen mit Basen, von denen der Verf. die mit Natron und Kalk analysirt hat, führen zu der Formel $C_{36}H_{24}O_{12}$. Mit Ausnahme der Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind die übrigen in Wasser unlöslich.

Nach allen vergeblichen Versuchen ist der Verf. schliesslich bei Redtenbacher's Methode für die Darstellung der Acrylsäure stehen geblieben. Er liess das in dem dreifachen Volum Wasser gelöste Acroleïn zu frisch gefälltem in Wasser suspendirtem Silberoxyd fliessen, das gegen Licht geschützte Gefäss ein Paar Tage stehen, kochte auf, sättigte mit kohlensaurem Natron, dampfte zur Trockne und zersetzte mittelst verdünnter Schwefelsäure. Das Filtrat gab bei der Destillation die Acrylsäure und im Rückstand auf dem Filter war neben dem Silber etwas Hexacrolsäure bemerklich.

Die Acrylsäure hatte die bekannten Eigenschaften und konnte nicht wasserfrei erhalten werden, da sie mit den Wasserdämpfen bei der Destillation übergeht. Von ihren Salzen sind nur das Silber- und Bleisalz leicht in deutlichen Krystallen zu gewinnen, alle übrigen sind zu leicht löslich. Sämmtliche verlieren bei 100^0 etwas Säure und lösen sich nicht mehr vollständig und bei manchen geschieht diess schon an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Man bereitet sie am besten durch directe Absättigung der Säure mit den betreffenden Carbonaten, aber ihre Lösungen sind meist mit Thierkohle zu entfärben, weil auch bei ganz farbloser Säure Gelbfärbung eintritt.

Das *Natronsalz* ist leicht zerfliesslich und krystallisirt wasserfrei (Redtenbacher's Angabe von 3 Atomen Krystallwasser beruht auf einem Irrthum und einem Rechenfehler) in dendritischen Efflorescenzen. Die von Redtenbacher beschriebenen Prismen zu erhalten gelang dem Verf. nicht.

Das *Kalisalz* scheidet sich in filzig verwirrten ebenfalls ›liquescirenden Nädelchen aus. $\dot{K}C_6H_3O_3$.

Das *Barytsulz* trocknet zu einem Gummi ein, der allählich sternförmig gruppirte Nadeln bekommt, wenn un›färbte Lösung angewendet war. Ein Theil des Salzes leibt beim Wiederlösen ungelöst als basisches.

Das *Kalksalz*, $\dot{C}aC_6H_3O_3$, bildet kleine dicke Nadeln, e nach einiger Zeit undurchsichtig werden und fest am efäss haften. Bei 100⁰ verlieren sie gegen 6 p.C. an Geicht, dieses ist aber nur Säure, kein Wasser.

Das *Bleisalz* krystallisirt aus kochender Lösung in schön ideglänzenden Nadeln, $\dot{P}bC_6H_3O_3$, die im Luftbad unlös›h basisches Salz geben, über 100⁰ schmelzen und Säure usstossen und stärker erhitzt verpuffend in schwarzes Kohnblei sich verwandeln.

Das *Zinksalz* bildet beim Abdampfen zur Trockne eine Krystallschüppchen, $\dot{Z}nC_6H_3O_3$, die sich ebenfalls icht zersetzen.

Das *Silbersalz*, kann man nicht durch Sättigung der iure mit kohlensaurem Silberoxyd bereiten, weil hierbei ›kocht werden muss und sich fast alles Silberoxyd redu›t. Aber durch doppelte Zersetzung aus verdünnter Löng gewinnt man es in prächtigen Nadeln, die sich in chendem Wasser ziemlich leicht lösen, jedoch dabei theil›is zersetzt werden.

Der *acrylsaure Aether*, den Redtenbacher nicht hatte rstellen können, wurde vom Verf. durch Zersetzen des eisalzes mit Jodäthyl ebenfalls nicht erhalten.

Schliesslich stellte der Verf. noch einige Versuche über s Verhalten des Acroleïns zu dem Bisulfit des Ammoiks an, welche zu einem nicht wieder nach Willkühr zu reitendem Körper, $C_{12}H_{10}NSO_5$, führten.

Die Basen, welche bei der trocknen Destillation des ›roleïnammoniaks (s. dies. Journ. LXXXI, 105) entstehen, schäftigen den Verf. zur Zeit.

VIII.
Notizen.

1) Ueber die Synthese der Glykose.

Ausgehend von der Ansicht, dass die Glykose ein sechsatomiger Alkohol sei, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_6\end{matrix}\right\}O_{12}$, und man das Chlor- oder Brombenzin, $C_{12}H_6Br_6$, als dessen Aetherarten ansehen könne, hat Rosenstiehl (*Compt. rend. LIV*, 178) es versucht, an die Stelle des Chlors andere Säureradicale zu substituiren, um auf diese Weise vielleicht zur Synthese der Glykose zu gelangen. Dieses ist nun zwar vorläufig noch nicht gelungen, aber der Verf. verzweifelt nicht daran, wenn vielleicht bessere Salze zur Zersetzung gewählt werden möchten, als er angewendet hatte.

Man liess 30 Stunden lang ein Gemisch von 1 Atom Chlorbenzin, $C_{12}H_6Cl_6$, und 6 Aeq. essigsauren Silberoxyds in essigsaurer Lösung bei 160° auf einander wirken. Die Lösung, welche darnach alkalische Kupferoxydlösung reducirte, wurde mit Soda abgesättigt und mit Aether geschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren blieb ein gefärbtes bitteres Oel zurück, welches Kupferlösung stark reducirte und ein Gemenge mehrerer Verbindungen zu sein schien. Es wurde mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden im Wasserbad behandelt, worauf sich kleine harte Krystalle, löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff ausschieden. Diese schmeckten sehr bitter, reducirten Kupferoxydlösung, entwickelten mit siedender verdünnter Schwefelsäure Essigsäure und hatten die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\C_{24}H_{12}\\Cl_9\end{matrix}\right\}O_6$.

Durch Digestion von 2 Aeq. Chlorbenzin mit 3 Aeq. essigsaurem Silberoxyd unter gleichen Umständen erhält man schliesslich ein in heissem Wasser sehr lösliches, in öligen Tropfen sich ausscheidendes Product, welches zu einem harten Firniss eintrocknet und in gelinder Wärme

schmilzt. Seine Zusammensetzung näherte sich der Formel $\left.\begin{matrix} C_{24}H_{12} \\ (C_3H_3O_2)_4 \\ Cl_8 \end{matrix}\right\} O_8$, aber es scheint noch ein Gemenge zu sein.

Uebrigens war die Ausbeute in beiden Versuchen so ausnehmend gering und so viel Silber reducirt, dass man an anderweitige überwiegende Zersetzungsprocesse denken muss, für welche auch die reichliche Kohlensäureentwickelung beim Oeffnen der Röhren spricht.

---

2) Umwandlung des Zuckers in Mannit.

Die Verwandlung der Aepfelsäure, Fumarsäure und Maleïnsäure und Bernsteinsäure vermittelst Natriumamalgam ist eine solche Nachahmung des Gährungsprocesses mittelst Käse, dass Ed. Linnemann (Annalen der Chemie und Pharmacie CXXIII, 136) versucht hat, auch die Umwandlung des Zuckers in Mannit statt durch Gährung durch Natriumamalgam zu bewerkstelligen. Das Resultat des Versuchs war in der That das erwartete. Der Verf. modificirte Rohrzuckerlösung durch Schwefelsäure, entfernte die Säure und versetzte die concentrirte Flüssigkeit allmählich mit kleinen Stücken Natriumamalgam. Besser noch ist es, die Lösung zuvor etwas alkalisch zu machen. Bei der Wirkung des Amalgams tritt starke Erwärmung ein, so dass künstlich abgekühlt werden mag. Sobald die Einwirkung aufhört, die Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Kreide neutralisirt ist, wird die Hauptmenge des Sulfats auskrystallisirt, der Rest durch Alkohol gefällt und das Filtrat zum Syrup eingedampft. Dann scheidet sich nach einiger Zeit reiner Mannit von 165—166° Schmelzpunkt und der normalen Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{12}$ aus.

Man kann in Bezug auf die Zusammensetzung den Mannit, welcher sich bei der Milchsäuregährung bekanntlich stets bildet, als Analogon der Bernsteinsäure betrachten, denn die Differenz zwischen Mannit und seiner Muttersubstanz Zucker ist der Mehrgehalt des ersteren an 2 Aeq.

Wasserstoff und dasselbe findet statt zwischen Bernsteinsäure und ihrer Muttersubstanz Fumarsäure.

Die von Berthelot beobachtete Umbildung des Mannits und Zucker in der Gährung beruht augenscheinlich auf einer Oxydation von 2 At. Wasserstoff des Mannits, wie sie auch bekanntlich vermittelst Salpetersäure bewerkstelligt werden kann. Diese Gährung ist also der gerade Gegensatz von der zuerst erwähnten.

Welcher Zucker von den verschiedenen Isomeren, $C_{12}H_{12}O_{12}$, es ist, der den Mannit bildet, ist noch zweifelhaft. Nach Berthelot scheint es der links drehende zu sein, welcher aus Mannit entsteht, und nach dem Verf. scheint es auch derselbe im intervertirten Rohrzucker zu sein, welcher sich zu Mannit umwandelt.

3) Einwirkung des Ammoniaks auf die Bromsubstitute der Buttersäure und Propionsäure.

Wenn nach Friedel und Machuca (*Compt. rend. t. LIV*, 220) Monobrombuttersäure mit alkoholischem Ammoniak in einem zugeschmolzenen Gefäss eine Zeit lang im Wasserbad erwärmt und der Inhalt mit Wasser und Bleioxyd bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht wird, so enthält das Filtrat nach Ausfällung des Bleioxyds mittels Schwefelwasserstoff eine Substanz von der Zusammensetzung $C_8H_9NO_4$. Dieses *Homolog des Glykokolls* krystallisirt in weissen perlglänzenden Blättern, löst sich ziemlich gut in Wasser mit schwach saurer Reaction, weniger in Weingeist, schmeckt süss und bildet mit Chlorwasserstoff eine in schönen Prismen, mit Bleioxyd eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Die Bibrombuttersäure erhielten die Verf. durch Erhitzen der Monobrombuttersäure mit 2 At. Brom bei 140°. Das Product wurde wiederholt bei 3 Mm. Quecksilberdruck destillirt, enthielt aber 1 p.C. Brom mehr als die Theorie verlangt, und konnte nicht, wie Cahours von dieser Säure angiebt, krystallisirt erhalten werden.

Die Bibrompropionsäure, auf gleiche Art gewonnen, erstarrt krystallinisch, sobald man das Gefäss öffnet. Die Krystalle sind farblos, in Wasser löslich, schmelzen bei 65° und destilliren nicht ganz unzersetzt bei 227°.

Die beiden letzteren Säuren zerlegen sich leicht mit Silberoxyd und liefern dann Kalksalze, die durch Alkohol fällbar sind, wie der glycerinsaure Kalk.

---

4) Neue Methode zur Bestimmung kohlensaurer Salze.

Es steht fest, dass die wasserfreien Fluorüre, Chlorüre, Bromüre und Sulfate der Alkalien durch schmelzendes zweifach-chromsaures Kali selbst in beginnender Rothgluth nicht zersetzt werden, dass aber beim Schmelzpunkt das Gemenge von Kalibichromat aus einem salpetersauren und einem kohlensauren Alkali nur Kohlensäure entwickelt, und dass bei höherer Temperatur erst die Salpetersäure ausgetrieben wird. Darauf gründet Persoz (*Compt. rend. t. LIII*, 239) sein neues Verfahren zur Bestimmung der kohlensauren und salpetersauren Alkalien, welche sich im Gemenge der Handelsproducte Soda und dergl. nicht selten vorfinden. Es lassen sich auf diesem Wege auch alle kohlensauren Salze anderer Metalloxyde analysiren und selbst die rohen Soda-Proben, wenn sie keine Kohle mechanisch beigemengt enthalten. Denn das Kalibichromat oxydirt die Schwefelalkalien, die Oxysulfurete, schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze ohne Gasentwickelung, die auf die Bestimmung der Kohlensäure von schädlichem Einfluss sein könnte. Auch die etwa beigemengten Hydrate lassen sich nach dieser Methode ermitteln, wenn man nur weiss, in welchem stöchiometrischen Verhältniss die vorhandene Base hydratirt zu sein pflegt. So z. B. ist in den rohen Sodasorten nicht $\dot{N}a\dot{H}$, sondern meist $\dot{N}a\dot{H}_2$ enthalten.

Auf folgende Weise wird operirt: mit einer Verbrennungsröhre (wie sie zu organischen Analysen dient), [illegible] an einer Seite Chlorcalcium-, Kali- und nochmals Chlorcalciumapparat und damit ein Aspirator verbunden. [illegible]

anderen Seite ein Röhrensystem, welches die Luft v
Wasser und Kohlensäure befreit. Die zu untersuchen
Substanz wird mit dem 20—30fachen Gewicht frisch g
schmolzenen reinen Kalibichromats vermengt und zw
innig und fein gepulvert, wenn man Carbonate des Kali
Baryts, Zinks und dergleichen analysirt, sonst im Gege
theil, damit die Kohlensäureentwickelung nicht zu stürmis
gehe.

---

5) Chemische Unterscheidung der fossilen Brennstoff

Die unbezweifelte Abstammung der fossilen Brennstof
von einst lebenden Pflanzen hat E. Frémy *(Compt. ren
t. LII, p.* 114) zu Untersuchungen veranlasst, wie weit d
Substanz der ersteren mit dem Gewebe der letzteren ch
misch noch übereinstimmt und wie weit sie davon differi
Dass eine grosse Verschiedenheit in vielen physikalisch
Eigenschaften zwischen den fossilen Kohlen verschieden
geologischen Alters obwaltet, ist eben so bekannt wie d
Thatsache, dass Kohlen von verschiedenen geologisch
Formationen sich äusserlich sehr ähnlich sehen können.

Der Verf. hat die in Rede stehenden Brennstoffe haup
sächlich abweichend gefunden in ihrem Verhalten gege
Salpetersäure, Alkalien, unterchlorigsaure Salze und e
Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure. Es hat sic
herausgestellt, dass man mit Hülfe dieser Reagentien in d
That die von den Geologen nach den verschiedenen Alte
formationen gemachten Classificationen als unterscheidba
nachweisen kann.

Ueber die Zusammensetzung und das Verhalten d
Torfs, welcher unter allen fossilen Brennstoffen das mei
unveränderte Pflanzengewebe enthält, hat der Verf. da
selbe wie Payen gefunden. Er charakterisirt sich dur
die Anwesenheit der Ulminsäure und gestattet, dass m
mittelst Salpetersäure oder unterchlorigsaurer Salze reichli
Holzfasern und Zellen der Markstrahlen aus ihm rein da
stellen kann.

Die Braunkohlen zerfallen in zwei Abtheilungen. D
jenigen mit erkennbarer Holzstructur haben trotz dess

Das Fluor ist ein farbloses unverbrennliches Gas vo: eigenthümlichem Geruch nach Austern, *ohne Wirkung au Glas*, aber von so grosser Verwandtschaft zum Wasser, das es augenblicklich davon absorbirt wird, und im Tageslich beginnt dann schnell Wasserzersetzung. Das Gas bleich Lakmus wie Chlor.

Man kann in Glasgefässen auf mehrfache Art Fluor gewinnen. Wenn Fluorwasserstoffsäure in einer Retorte mit Salpetersäure erhitzt wird, so entweichen anfangs wenige rothe Dämpfe, dann kommt ein Gas, welches, wenn die Leitungsröhre unter Wasser taucht, so schnell absorbirt wird, dass das Wasser sogleich in die Retorte steigt.

Wird eine Lösung von Fluorsilber mit Chlor behandelt, so schlägt sich ein Gemenge von Chlor- und Fluorsilber nieder, welches ziemlich lichtbeständig ist, denn es bräunt sich nur ein wenig und verändert sich dann im Sonnenlicht nicht weiter. Die Lösung entwickelt inzwischen Sauerstoffgas.

Erhitzt man vorsichtig eine Mischung von Flusspath übermangansaurem Kali und Schwefelsäure, so entweicht das austernähnlich riechende Gas, ohne dass das Glas irgend wie angegriffen wird. Wenn aber statt des übermangan sauren Salzes Braunstein genommen wird, dann entsteht so viel Fluorwasserstoff, dass der Apparat bald zerfällt. Das Gas in Natron geleitet erzeugt ein krystallinisches Salz welches der Verf. ohne Weiteres für Fluornatrium hält.

Ein Gemenge von Fluorkalium, übermangansaurem Kali und Salpetersäure, in Wasser gelöst, scheidet nach einigen Tagen zahlreiche, goldig glänzende krystallinische Blätter aus, welche dem Glimmer ähneln und Kalium Mangan, Fluor und Silicium enthalten.

nur duldet; was bisweilen leicht an den vom weissen Licht direct getroffenen Stellen zu geschehen pflegt, besonders wenn das Chlorblei zu concentrirt oder zu sauer war.

Durch Einfluss der Wärme sieht man gewöhnlich die Farben intensiver werden, besonders wenn das Licht durch die ganze Dicke der Chlorsilberschicht gewirkt hat. Im entgegengesetzten Fall macht die Wärme die blauen Stellen violett und die schwarzen roth; aber bemerkenswerther Weise ist es die Einwirkung der Wärme auf den vom Lichte veränderten Firniss, wodurch die augenblickliche Fixirung der heliochromischen Farben erfolgt.

Wenn der Chlorbleifirniss nach dem Auftreten der Farben angewendet wird, bewirkt er zwar grössere Belebung derselben, aber weit geringere Haltbarkeit, als wenn er vorher aufgetragen wird, und dennoch wird das Erscheinen der Farben durch ihn nicht verzögert.

Im Allgemeinen bewirken alle Firnisse auf dem Chlorsilber, mag man sie vor oder nach dem Erscheinen der Farben auftragen, im Licht eine Schwärzung der hellen Stellen des Bildes; nur die Bleisalze, insonderheit das Chlorblei, machen sie weiss.

Mehrere Salze, z. B. das schwefelsaure und salpetersaure Kupferoxyd, wenn sie mit dem Dextrin auf der Chlorsilberschicht vor der Aussetzung ans Licht aufgetragen werden, beleben gewisse Farben und lassen sie vorherrschen, aber fixiren sie nicht hinlänglich.

Wenn man die Platte ganz rosafarbig anlaufen lässt, so erzeugen sich die Farben schneller, die Lichter sind weisser und die Beständigkeit ist grösser, aber im Allgemeinen sind die Töne weniger lebhaft.

X.
Ueber die Spectra der alkalischen Metalle.

Bekanntlich zeigen manche metallische Gase im Spectroskop unter gewissen Umständen eine Anzahl Lichtlinien, die sie unter anderen Umständen nicht beobachten lassen, und besonders ist es eine hoch gesteigerte Temperatur, welche mehr Lichtlinien zum Vorschein bringt, als eine niedrigere. Dieses haben Wolf und Diacon (*Compt. rend. t. LV*, 334) auch an den Spectren der Alkalimetalle beobachtet.

Sie leiteten Wasserstoffgas durch ein krummes Rohr, in dessen tiefster Stelle das Metallkügelchen lag, erhitzten diese und zündeten das austretende Wasserstoff an. Die Flamme desselben zeigte dann im Spectralapparat andere Erscheinungen, als wenn dasselbe Metall auf gewöhnliche Weise im Bunsen'schen Brenner verflüchtigt wurde.

Natrium liess *sechs* wohl charakterisirte Lichtlinien auf folgenden Theilstrichen der Scala wahrnehmen:

105,7 100 95 80 74 60,7*).

Von diesen war die intensivste 100, demnächst kam 95, dann 74, dann 60,7 und 105,7, endlich 80. Sie hoben sich auf einem leicht gefärbten Untergrunde ab, der von Theilstrich 110 bis 35 sich erstreckte. Dieser Untergrund war kein continuirlicher, sondern besass zwei schroffe Intensitätsabstufungen bei 90 und bei 85, Die erste von diesen beiden Grenzen kennzeichnet sich durch eine grüne Linie, welche die Verf. schon früher beim Verbrennen des Natriums in der Luft oder in Chlor beobachtet hatten. Wenn man Wasserstoff mit reichem Ueberschuss von Natriumgas beladet, dann sieht man den grünen Streifen durch eine sehr feine Linie bei 90 begrenzt, die zwischen β des Calciums und δ des Baryums liegt; gleichzeitig beobachtet

*) Die Theilstriche dieser Scala sind unmittelbar von einem Flintglasspectrum aufgezeichnet und entsprechen den Fraunhofer'schen Linien in folgender Ordnung:

A	a	B	C	D	E	b	F	G	h	H
125,5	120,3	116,8	112,3	100	84,3	81	69,7	41,7	27	16,5

man die von Fizeau angegebene Umkehrung der glänzenden Linie α in Folge der die Flamme umgebenden Natriumdämpfe.

Kalium giebt unter den oben angeführten Umständen eine prächtige Flamme, deren einzelne Linien meist schon von Grandeau und Debray angeführt sind; sie haben folgende Stellungen, die durch ihre Reihenfolge in ihrer Intensität bezeichnet sind:

125,5 121,5 117,5 98,5 97,8 97,5 87 86,5 86 79,6 79 78,5 74 73,3 72,5
69 66,7 65 59,7

Erhitzt man gleichzeitig Kalium und Natrium, so erscheint das Spectrum des ersteren anfangs allein; indem es sich schwächt, tritt das des Natriums auf. Auf diese Weise beide Spectra beobachtend, überzeugt man sich, dass die blauen Linien des Natriums (60,7) und des Kaliums (59,7) nicht zusammenfallen.

Da die Verf. kein Lithium besassen und bemerkt hatten, dass auch die Chloride des Kaliums und Natriums recht zierliche Spectra gaben, so wickelten sie Chlorlithium in ein Platinblech und erhitzten es auf obige Art. Sofort zeigten sich in absteigender Intensität 4 Lichtlinien auf:

114,3 104,3 57,2 73,2.

Von diesen fällt die blaue 57,2 fast genau mit der schwächsten der beiden blauen des Cäsiums zusammen, wie directe Versuche lehrten. Dass die blauen Linien 73,2 und 57,2 dem Lithium eigenthümlich sind, beweist die Abwesenheit der stärkeren Cäsiumlinien, der rothen des Strontiums und der secundären des Natriums.

Zahlreiche Versuche haben dasselbe Resultat geliefert, mochte man mit Natriummetall oder mit einer seiner Verbindungen operiren, auch wenn das Natrium zu einer Elektrode des Ruhmkorff'schen Apparats gemacht wurde.

Auch das Chlorcalcium verflüchtigt sich leicht in einem Strom Wasserstoff und Kupfer- und Zinkchlorid geben auf diese Art schöne Spectra. Dagegen liefern die Chloride des Strontiums und Baryums kein besseres Ergebniss als

ı der gewöhnlichen Flamme. Mit einigen Stoffen ent-
ˀickelt die brennende Wasserstoffflamme solchen Glanz,
ass man die Versuche selbst objectiv anschaulich machen
:önnte.

XI.
Ueber Metallegirungen.

Zu der noch so wenig durch Versuche behandelten
rage über die Verbindung der Metalle unter einander in
ewissen stöchiometrischen Verhältnissen hat A. Riche
ompt. rend. t. LV, p. 143) einen Beitrag geliefert, indem er
etalle in verschiedenen Proportionen zusammenschmolz,
ıd das Maximum der Contraction ermittelte.

1) *Zinn und Blei.*

Die Legirungen wurden direct durch Zusammenschmel-
n in irdenen Tiegeln bereitet und in lange schmale guss-
serne Formen gegossen, damit fast augenblickliche allsei-
ge Erstarrung eintrat.

Das spec. Gew. wurde vom ganzen Barren auf der
drostatischen Wage bei $+18^0$ genommen, oder auf $+18^0$
rechnet.

ɔec. Gew. des angewandten geschmolzenen Zinns = 7,30
" " " " " Bleis = 11,364

Aeq.-Verhältn.	Spec. Gew. Gefunden.	Spec. Gew. Berechnet.	Differenz.
Sn_5Pb	8,046	8,047	—0,001
Sn_4Pb	8,195	8,193	+0,002
$Sn_{3\frac{1}{2}}Pb$	8,2915	8,289	+0,0025
Sn_3Pb	8,414	8,407	+0,007
$Sn_{2\frac{1}{2}}Pb$	8,565	8,562	+0,003
Sn_2Pb	8,7662	8,764	+0,0022
$Sn_{1\frac{1}{2}}Pb$	9,046	9,044	+0,002
SnPb	9,451	9,455	—0,004
$SnPb_2$	10,110	10,115	—0,005
$SnPb_3$	10,419	10,437	—0,018

Es ergiebt sich aus vorstehender Tabelle, dass bei einer Mischung Sn_3Pb das Maximum der Contraction eintritt, wie das auch Rudberg fand, und diese ist die einzige chemische Verbindung. Da die Differenzen zwischen gefundenem und berechnetem spec. Gew. überhaupt nur gering sind, so hat der Verf. gerade von Sn_3Pb eine sehr grosse Anzahl (17) Bestimmungen gemacht, deren Werthe zwischen 8,417 und 8,411 liegen.

2) *Blei und Wismuth.*

Spec. Gew. des angewendeten Bleis = 11,364.
" " " " Wismuths = 9,830.

Aeq.-Verhältn.	Spec. Gew. Gefunden.	Spec. Gew. Berechnet.	Differenz.
BiPb	10,232	10,099	+0,133
BiPb	10,519	10,288	+0,231
$BiPb_2$	10,931	10,536	+0,395
$BiPb_{2\frac{1}{2}}$	11,038	10,622	+0,416
$BiPb_3$	11,108	10,488	+0,660
$BiPb_{3\frac{1}{2}}$	11,166	10,748	+0,418
$BiPb_4$	11,194	10,797	+0,397
$BiPb_5$	11,299	10,874	+0,335
$BiPb_6$	11,225	10,932	+0,293
$BiPb_7$	11,235	10,979	+0,254

Die grösste Contraction findet bei $BiPb_3$ statt, und dass dieses eine chemische Verbindung sei, dafür spricht überdiess der Umstand, dass die beiden Enden des Barrens wie die Mitte gleiche Zusammensetzung haben.

Destillirtes Wasser greift diese grauweisse und krystallinische Legirung ziemlich schnell an und wandelt sie in weisse perlglänzende Schüppchen um.

3) *Antimon und Blei.*

Spec. Gew. des Antimons = 6,641.
" " " Bleis = 11,364.

Aeq.-Verhältn.	Spec. Gew. Gefunden.	Spec. Gew. Berechnet.	Differenz.
Sb_4Pb	7,214	7,237	—0,023
Sb_3Pb	7,361	7,385	—0,024
Sb_2Pb	7,622	7,651	—0,029
SbPb	8,233	8,271	—0,038

Aeq.-Verhältn.	Spec. Gew. Gefunden.	Spec. Gew. Berechnet.	Differenz.
$SbPb_2$	8,999	9,046	—0,047
$SbPb_3$	9,502	9,510	—0,008
$SbPb_4$	9,817	9,819	—0,002
$SbPb_5$	10,040	10,040	0
$SbPb_6$	10,211	10,206	+0,005
$SbPb_7$	10,344	10,335	+0,009
$SbPb_8$	10,455	10,438	+0,017
$SbPb_9$	10,541	10,521	+0,020
$SbPb_{10}$	10,615	10,592	+0,023
$SbPb_{11}$	10,673	10,652	+0,021
$SbPb_{12}$	10,722	10,702	+0,020
$SbPb_{13}$	10,764	10,746	+0,018
$SbPb_{14}$	10,802	10,785	+0,017

Das Maximum der Contraction entspricht hier einer mlich complicirten Verbindung $SbPb_{10}$. Die Legirungen d alle krystallisirt; die, welche nahezu aus Pb_2Sb behen, krystallisiren in ziemlich umfangreichen Schuppen, anderen in sehr feinen Krystallen.

4) *Zinn und Wismuth.*

Aeq.-Verhältn.	Spec. Gew. Gefunden.	Spec. Gew. Berechnet	Differenz.
Bi_2Sn	9,434	9,426	+0,008
$BiSn$	9,145	9,135	+0,010
$BiSn_2$	8,754	8,740	+0,014
$BiSn_3$	8,506	8,491	+0,015
$BiSn_4$	8,327	8,306	+0,021
$BiSn_5$	8,199	8,174	+0,025
$BiSn_6$	8,097	8,073	+0,024
$BiSn_7$	8,017	7,994	+0,023

Hier liegt das Maximum der Condensation bei der rbindung $BiSn_5$, welche silberweiss, krystallinisch körnig und von Wasser nicht schnell angegriffen wird.

XII.
Ueber Wismuthsuperoxyd und Wismuthsäure.

Die bisher giltigen Angaben über die **Existenz** der höchsten Oxydationsstufe des Wismuths, der **Wismuthsäure**, beruhen wie die Festsetzung ihrer **Zusammensetzung**, **sowie** die des Wismuthsuperoxyds, hauptsächlich **auf den** Versuchen Arppe's. Diesen Angaben **wird nun neuerdings** von C. Schrader (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXI, 204) insofern widersprochen, als derselbe zwar **nicht die** Existenz der Wismuthsäure leugnet, sie aber **nach den** von Arppe empfohlenen Methoden nicht darzustellen vermochte. Dagegen gewannen Boedecker und O. Deichmann (ib. CXXIII, 61) die Wismuthsäure nach einem anderen Verfahren.

Die Angabe Arppe's, dass bei Zusatz von kalter alkalischer unterchlorigsaurer Alkalilösung zu Wismuthsalzen ein gelber wasserhaltiger Niederschlag entstehe, der beim Kochen braun und wasserfrei, $\overset{\cdots}{Bi}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{Bi}$, werde, fand Schrader nicht bestätigt. Es entstand vielmehr je nach der Concentration des Fällungsmittels ein bald mehr, bald weniger hellgelber Niederschlag, der nach langem Auswaschen chlorfrei wurde und dann beim Kochen sich nicht veränderte. Er bestand, wie aus sonst bekanntem Verhalten des Wismuthoxydhydrats erklärlich ist, aus wechselnden Gemengen des letzteren mit wasserfreiem Wismuthoxyd. Während demnach unterchlorigsaures Alkali in der Kälte Wismuthoxyd nicht höher oxydirt, geschieht diess dagegen im Kochen. Doch erhielt der Verf. dabei nicht, wie Arppe, einen braunen in Salpetersäure löslichen Niederschhlag $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Bi}$, sondern, je nach der Concentration des unterchlorigsauren Alkalis, bald gelbe, bald orangefarbige, bald braune, bald schwarze Niederschläge, die theils in concentrirter kochender Salpetersäure sich lösten, theils einen orangefarbigen Rückstand liessen, theils krystallinisch, theils amorph waren.

Alle waren kalihaltig, entwickelten mit Salzsäure Chlor und waren nicht homogen.

Nur dann, wenn Chlor in eine siedende Kalilösung von 1,055 spec. Gew., in welcher Wismuthoxyd suspendirt ist, geleitet wird, erhält man Niederschläge, die je nach der Menge des vorhandenen Kalis in der Farbe vom Lichtbraunen ins Schwarze wechseln; nimmt man aber concentrirtere von 1,385 spec. Gew. und zwar in steigendem Verhältniss zu derselben Menge Wismuthoxyd, so erhält man entweder schwarze oder auch rothe Niederschläge.

Die mittelst der Kalilauge von 1,055 spec. Gew. gewonnenen Körper enthalten Kali, Wismuthoxyd und eine höhere Oxydationsstufe des Wismuths in wechselnden Mengen. Sie lösen sich in Salzsäure unter Chlorentwickelung, in Schwefelsäure unter Ausgabe von Sauerstoff, in verdünnter Salpetersäure unter Hinterlassung eines braunrothen Stoffs und in concentrirter Salpetersäure völlig und farblos. Bei 120° verlieren sie ihren Wassergehalt und bei 160° fangen sie an Sauerstoff abzugeben.

Der *braunrothe* Stoff ist das stetige Zersetzungsproduct dieser Gemische durch verdünnte Salpetersäure. Er hat die Zusammensetzung BiO_4, ist also das Superoxyd oder wismuthsaures Wismuthoxyd, $\dddot{\overline{Bi}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{Bi}}$, welches sich in concentrirter Salpetersäure vollständig löst.

Wird eine siedende Kalilauge von 1,385 angewendet und zwar so viel, dass sie 2 Th. Kalihydrat auf 1 Th. Wismuthoxyd enthält, so fällt beim Einleiten von Chlor ein pechschwarzer Niederschlag, der von kochender concentrirter Salpetersäure zuerst in einen dunkelbraunen und weiterhin in einen orangegelben verwandelt wird. Wird dieser getrocknet, so wird er hellbraun und bei erneutem Kochen mit concentrirter Salpetersäure wieder orangegelb.

Der pechschwarze Niederschlag, über Schwefelsäure getrocknet, bestand wesentlich aus krystallisirtem Wismuthoxyd, und enthielt nur ein wenig der höheren Oxydationsstufe. Durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure hinterliess er eine dunkelbraune Substanz, die nach A

rechnung von ein wenig Kali nahezu die Zusammensetzung $BiO_4 + 2\dot{H}$ besass.

Aehnliches Product wurde erhalten, wenn der gelbe Niederschlag, der sich in Lösungen von 3 Th. Kali auf 1 Th. Wismuthoxyd und der orangefarbige, der sich in Lösungen von 6 Th. Kali auf 1 Th. Wismuthoxyd gebildet hatte, mit concentrirter Salpetersäure gekocht wurde. Es entstand dabei ein *orangegelber* Körper, der ebenfalls ein wenig Kali und das Superoxydhydrat $BiO_4 + 2\dot{H}$ enthielt. Dieses Superoxydhydrat wird frei von Kali, wenn die vorher genannten orangegelben Körper lange genug mit concentrirter Salpetersäure behandelt werden. Es zeigte dann die Zusammensetzung, die der Theorie hinreichend gut entspricht:

	Lufttrocken.			Ueber $\dot{H}\dddot{S}$ getrocknet.		Berechn.	Atome.
$\dddot{B}i$	88,78	88,76	88,47	89,5		89,9	1
O	3,11	3,24	3,06	3,2		3,2	1
$\dot{H}$	8,10	8,23	8,9	7,1	7,23	6,9	2

Wenn siedende Kalilauge, die 10 oder 20 Th. Kali auf 1 Th. Wismuthoxyd enthält, mit Chlor behandelt wird, so färbt sich das Wismuthoxyd roth und die Farbe wird beim Trocknen über Schwefelsäure braunroth. Die Substanz ist ein Gemenge, wie die früheren, von Wismuthoxyd, höheren Oxyden desselben und Kali, und hinterlässt, mit Salpetersäure behandelt, das vorerwähnte orangegelbe Zersetzungsproduct.

Der auf ähnliche Weise aus höchst concentrirter Kalilauge von Arppe bereitete rothe Körper, dem Arppe durch verdünnte Salpetersäure alles Kali und Wismuthoxyd entzogen haben will und die Formel $\dot{H}\dddot{B}i$ zutheilt, ist nach dem Verf. ein Gemenge, welches nur höchstens 28 p.C. Wismuthsäurehydrat, dagegen 6,6 p.C. Kali und 1,32 p.C. Kohlensäure enthält. Auch durch erneute Behandlung mit Chlor in überschüssiger Kalilauge verändert er sich nicht wesentlich weder in Farbe noch in Zusammensetzung. Bei Behandlung dieser rothen Körper mit verdünnter Salpeter-

säure ist eine Zersetzung schwer zu vermeiden, und wenn diese weiter vorschreitet, so erhält man unter Sauerstoffentweichen einen orangegelben Körper. Wird die Behandlung mit verdünnter Salpetersäure nur kurze Zeit vorgenommen, so wird ebenfalls unter Sauerstoffentwickelung die rothe Farbe etwas heller und die Substanz hat dann die annähernde Zusammensetzung $\dddot{B}i\ddot{\dddot{B}}i_3 + 6\dot{H}$. Behandelt man aber mit concentrirter Salpetersäure bis zum Aufhören der Gasentwickelung, so hat der über Schwefelsäure getrocknete ziegelrothe Rückstand die Zusammensetzung:

$\dddot{B}i$	88,6
O	4,4
$\dot{K}$	1,9
$\dot{H}$	4,7

woraus sich nach Abzug des Kali- und Wassergehalts allerdings für den Rest die Zusammesetzung der Wismuthsäure nahezu ergiebt. Der Verf. hält jedoch eine solche Umrechnung bei dem bedeutenden Wassergehalt nicht für zulässig.

Versuche, mit Essigsäure statt mit Salpetersäure die Isolirung der höchsten rothen Oxydationsstufe zu bewerkstelligen, führten eben so wenig zum Ziel. Der anscheinend homogene Körper von schön rother Farbe hatte die Zusammentzung:

$\dddot{B}i$	87,8	88,4
O	4,1	3,9
$\dot{K}$	2,5	—
$\dot{H}$	5,4	5,7

und der Verf. schliesst, dass diese Gemenge ausweisen, es existire noch eine höhere Oxydationsstufe als BiO_4, aber sie lasse sich nicht rein darstellen.

Die sogenannte wasserfreie braune Wismuthsäure Arppe's gelang dem Verf. ebenfalls nicht darzustellen. Dagegen erhielten Boedecker und Deichmann dieselbe auf folgende Art:

Es wurde eine Lösung salpetersauren Wismuthoxyds mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium im Ueber

schuss versetzt, wobei sich ein dunkelbraunes Pulver abschied. Dieses bestand, gehörig ausgewaschen und mit Wasser ausgekocht, aus *Wismuthsäurehydrat*, frei von Kali, Cyan und sonstigen Beimengungen.

Das braune Pulver verliert im Luftbade allmählich 2,48 p.C. Wasser bis 150° C., welches die Verf. aber nicht als chemisch gebundenes betrachten, da es succesiv weggeht. Das bei 150° getrocknete Präparat giebt bei weiterem starken Erhitzen Wismuthoxyd, Sauerstoff und Wasser und zwar entsprechend der Zusammensetzung $\dddot{\ddot{B}}i + 2\dot{H}$.

	Gefunden.	Berechnet.	Nach Atomgew.
$\dddot{B}i$	87,6	87,31	234
O_2	—	5,97	16
$\dot{H}_2$	6,4	6,72	18

Bei dieser Darstellung der Wismuthsäure spielt das dem Cyankalium beigemengte cyansaure Kali gar keine Rolle, wie directe Versuche mit letzterem Salz und Wismuthoxydsalz lehrten.

XIII.

Die Verbindungen des Jods mit Zinn.

Die bis jetzt noch etwas abweichenden Angaben über die Jodzinnverbindungen hat Personne (*Compt. rend. LIV*, 216) durch neue Untersuchungen aufzuklären versucht.

Wenn gleiche Aequivalente Jod nnd Zinn in zugeschmolzenen Röhren erwärmt werden, so tritt bei 50° Einwirkung ein, die bis zur Lichtentwickelung sich steigert. Die geschmolzene Masse besteht aus Zinn und Zinnjodid. Digerirt man eine Schwefelkohlenstofflösung von Jod mit Ueberschuss von Zinn, so löst sich nur Zinnjodid ohne Spur von Jodür. Nur durch Behandlung von Zinn mit Jodwasserstoffsäure (s. dies. Journ. LX, 190) oder durch

doppelte Zersetzung nach **Boulay's** Angabe erhält man Zinnjodür.

Das *Zinnjodür* krystallisirt in orangerothen Octaedern, die man sowohl durch Schmelzen, als auch durch Verdampfen seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff gewinnt. Aus überschüssiger Jodwasserstoffsäure scheidet es sich in krystallinischen Krusten aus, ebenso aus Lösungen von Zinnchlorür und jodhaltigem Jodkalium. Es schmilzt bei 146° unter Ausgabe gelber Dämpfe und siedet bei 295°, seine Dämpfe verdichten sich in rothen Nadeln. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Aether und absoluten Alkohol, mit den drei letzteren scheint es Verbindungen einzugehen. Mit Wasser zersetzt es sich, ohne Oxyjodide zu bilden, in Jodwasserstoff und Zinnsäure.

Mit alkalischen Jodüren scheint es sich nicht zu vereinigen, aber mit Ammoniak liefert es drei Verbindungen, $(SnJ)_2(NH_3)_3$, $SnJ_2(NH_2)_2$ und $SnJ_2(NH_3)_3$, alle drei flüchtig und durch Wasser zersetzbar. Von diesen ist die erste gelb, die anderen beiden farblos. Man erhält sie leicht durch Einleiten trocknen Ammoniakgases in die Lösung des Zinnjodids in Schwefelkohlenstoff oder Aether.

Das *Zinnjodür*, aus Lösungen vermittelst doppelter Zersetzung dargestellt, bildet rothgelbe Nadeln, welche über Schwefelsäure getrocknet noch hartnäckig Wasser zurückhalten. Sie schmelzen in dunkler Rothgluth und zersetzen ich dabei. Bei Schmelzhitze des Glases destilliren sie und iefern eine zinnoberrothe Masse. Mit Wasser zerlegen sie ich theilweis. In wässrigen Lösungen der alkalischen hlorüre und Jodüre und in verdünnter Salzsäure lösen sie ch, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin kaum.

Durch Wasser erhält man aus ihm oder aus seiner erbindung mit Jodkalium vier Oxyjodüre von gelber oder rangefarbe, die aber schwierig völlig rein darzustellen nd. Die Formeln derselben sind:

$$(SnJ)_3 + \dot{Sn},\ (SnJ)_3 + \dot{Sn}_2,\ SnJ + \dot{Sn},\ SnJ + 2\dot{Sn}.$$

Doppeljodüre mit den Jodalkalien hat schon **Boulay** schrieben und der Verf. hat diese Angaben bis auf die ıalyse bestätigt gefunden. Das *Kaliumsalz* scheidet sich

in schwefelgelben Krystallen aus, $KJ + 2.SnJ + 9\dot{H}$, welche über Schwefelsäure oder bei 100° 6 Atome Wasser verlieren, bei 140—150° unter Entwickelung von Jodwasserstoff sich zersetzen. Die Angabe Boulay's für die Zusammensetzung $KJ + 3.SnJ$ ist demnach unrichtig.

Das *Ammoniumsalz* hat die Zusammensetzung $NH_4J + 2.SnJ + 3\dot{H}$.

Man gewinnt beide ausser nach Boulay's Verfahren auch durch Digestion von Zinn mit Jod in einer concentrirten Lösung von Chlorkalium oder Chlorammonium.

Zinnbromid erhält man leicht wie das Jodid durch Behandlung von Zinn mit Brom in Schwefelkohlenstoff. Dabei kann leicht ein Gehalt des Broms an Jod erkannt werden, indem zuerst das Brom sich bindet und das Jod dann mit seiner eigenthümlichen Farbe im Schwefelkohlenstoff gelöst bleibt.

XIV.
Ueber die Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors.

Zu den jetzigen Kenntnissen über diesen Gegenstand hat E. Baudrimont (*Compt. rend. LV*, 419) mehrere neue hinzugefügt.

Das *Phosphorbromid*, PBr_5, existirt in zwei Modificationen: einer rothen unbeständigen und einer gelben beständigen. Bei 100° zersetzt es sich in einem indifferenten Gas in PBr_3 und Br_2.

An feuchter Luft verwandelt es sich allmählich, bei Destillation mit trockner Oxalsäure sofort in *Phosphoroxybromid*, PBr_3O_2, welches schöne perlglänzende fast farblose Blätter von 55° Schmelzpunkt, 193° Siedepunkt und 10,06 Dampfdichte (= 4 Vol.) bildet.

Phosphorbromsulfid, PBr_3S_2 (s. d. J. LXXXVII, 303), erhält man sowohl durch Behandlung des Phosphorbromids mit Schwefelwasserstoff oder Antimonsulfür, als auch durch Lösen

von 2 Aeq. Schwefel in 1 Aeq. Phosphorbromür. Die letztere Weise der Darstellung ist leicht, aber die Reinigung schwierig, inzwischen erreicht man sie durch Destillation und nachherige wiederholte successive Behandlung mit Wasser. Das Phosphorbromsulfid krystallisirt in citronengelben Lamellen, die bei 39° schmelzen, bei 215° sieden und sich dabei theilweis unter Abgabe von Schwefel zersetzen.

Das Phosphorchlorid erleidet noch mancherlei bisher unbekannte Zersetzungen. Zunächst lässt sich sein Chlorgehalt direct sowohl theilweis als ganz durch Sauerstoff ersetzen. — Mit Selen liefert es Phosphorchlorür und Selenchlorür, durchaus kein der Schwefelverbindung entsprechendes Phosphorchlorselenid. — Jod im Ueberschuss zersetzt das Phosphorchlorid in Phosphorchlorür und Chlorjod, JCi welches letztere sich mit Ueberschuss von PCl_5 verbinden kann.

Die Verbindung des *Phosphorchlorids mit Selenchlorür*, $PCl_5, SeCl_2$, ist eine feste orangerothe, in höherer Temperatur carmoisinrothe Masse; die mit *Chlorjod*, PCl_5, JCl, bildet schöne orangefarbige Nadeln, welche die Haut wie glühendes Eisen ätzen. Dampfdichte 4,993.

Auf die Metalle wirkt Phosphorchlorid mehr oder weniger energisch ein, tritt an sie einen Theil seines Chlors ab und die entstandenen Metallchloride verbinden sich meistens mit dem Phosphorchlorür. In Rothgluth jedoch wird alles Chlor an die Metalle übertragen und es entstehen zuweilen selbst Phosphormetalle. Besonders leicht greift Phosphorchlorid das Platin an und das gebildete *Doppelchlorid von Platin und Phosphor* verflüchtigt sich zu nicht geringem Antheil. Das $PCl_5, PtCl$ ist ein ochergelbes Pulver, welches man durch Sublimation nur schwierig rein erhält. Aus der Flüchtigkeit dieser Verbindung erklären sich vielleicht die Schwierigkeiten, welche Hofmann und Cahours bei der quantitativen Bestimmung des Platins in den chlorwasserstoffsauren Doppelsalzen der Phosphorbasen zu überwinden hatten.

Mit Schwefelverbindungen zersetzt sich Phosphorchlorid in Producte, wie sie schon von R. Weber (s. dies. Journ. LXXVII, 65) zum Theil beobachtet worden. Der Verf.

hat ausserdem das Verhalten des Phosphorchlorürs gegen Schwefelmetalle geprüft. Dabei stellte sich heraus, dass PCl_3 mit den alkalischen Schwefelmetallen sich im Chlormetalle und Phosphorsulfür, PS_3, umsetzt, welches letztere von den Chloriden abdestillirt werden kann, dass es mit den Sulfüren des Antimons, Zinns und Quecksilbers, so lange man es nicht im Ueberschuss anwendet, Doppelsulfüre von PS_3 mit dem angewandten Metallsulfür liefert.

Leitet man Phosphorchlorid und Schwefelwasserstoff durch rothglühende Röhren, so bildet sich Phosphorsulfid, PS_5. Mit Schwefelmetallen zersetzt sich Phosphorchlorid zunächst unter Bildung von Phosphorchlorsulfid (so Weber l. l.), welches seinerseits durch Ueberschuss des Schwefelmetalls schliesslich in Phosphorsulfid übergeführt wird. Aber Verbindungen des Phosphorsulfids entstehen nicht, weil dieses durch jeden Ueberschuss von Phosphorchlorid in Sulfür und Chlorschwefel zerlegt wird:

$$2.PS_5 + PCl_5 = 2(PS_3) + 2(SCl) + PCl_3.$$

Unter den Verbindungen des *Phosphorsulfürs* hat der Verf. nur das einzige mit *Schwefelquecksilber*, $3.HgS + PS_3$, isoliren können. Es ist ein orangerother Körper, der beim Erhitzen schwarz, beim Erkalten wieder roth wird, und sich sublimiren lässt, obwohl nicht ganz unzersetzt.

Das *Phosphorchlorsulfid*, PCl_3S_2, (s. a. d. Journ. LXXXVII, 301) erhält man am leichtesten durch Einwirkung des Phosphorchlorids auf Dreifach-Schwefelantimon: $3.PCl_5 + 2.SbS_3 = 3(PCl_3S_2) + 2.SbCl_3$. Der Verf. hält diese Verbindung für ein werthvolles Mittel zur Darstellung vieler geschwefelter Verbindungen.

Ausserdem hat der Verf. die schon von R. Weber und Casselmann dargestellten Verbindungen des Phosphorchlorids mit Chloraluminium, Eisenchlorid und Zinnchlorid ebenfalls bereitet und untersucht. Das letztere $PCl_5 + 2.SnCl_2$ zersetzt sich mit Wasser in ein Phosphat, $\ddot{S}n_2\dddot{P} + 8\dot{H}$.

Eine Verbindung von $PCl_5, 3.HgCl$ erhält man durch directe Vereinigung beider Bestandtheile in farblosen, perlglänzenden, leicht schmelzbaren und flüchtigen Nadeln.

XV.

Ueber die Atomendichte des Phosphorchlorids und Phosphoroxychlorids.

Gleichzeitig mit Geuther (s. d. Journ. LXXVIII, 180) haben sich auch A. Béchamp und C. Saintpierre (*Compt. rend. t. LV*, 58) mit dem Nachweis beschäftigt, dass Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid, wenn sie in Phosphorsäure übergehen, niemals die dreibasige, sondern die einbasige (Meta) Phosphorsäure liefern, vorausgesetzt, dass man gegen Ende der Operation die Anwesenheit einer Sauerstoffbase, sei es auch nur des Wassers, vermeide. Die Verf. sind zu dieser Arbeit durch eine schon vor längerer Zeit von Béchamp (s. dies. Journ. LXVIII, 489) gemachte Beobachtung über Bildung der Metaphosphorsäure bei Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf organische Substanzen veranlasst worden.

Die gegenwärtigen Versuche wurden in folgender Weise angestellt: man trug völlig trocknes essigsaures Silberoxyd in einen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid ein, indem die Temperaturerhöhung vermieden wurde, destillirte nach 24 Stunden das Acetylchlorür und Phosphoroxychlorür in einem Wasserstoffstrom bei 100° ab und behandelte den trocknen Rückstand mit Wasser. In Lösung ging nichts als Phosphorsäure und zwar einbasige; denn sie coagulirte sofort Eiweiss, fällte Chlorbaryumlösung und nachdem sie mit kohlensaurem Natron neutralisirt war, Silbersalpeter weiss. Dieses Natronsalz, mit etwas Essigsäure versetzt, coagulirt ebenfalls Eiweiss.

Daraus folgt, dass die Moleküle PCl_5 und PO_2Cl_3 einbasig sind und die Zersetzung so vor sich ging: $2.PO_2Cl_3 + 3.C_4H_3AgO_4 = 3.AgCl + 3.C_4H_3O_2Cl + 2\dddot{P}$. Die Verf. haben aber auch das Molekül PO_5, aus einem dreibasig phosphorsauren Salz isolirt, als einbasig befunden. Sie verfuhren dabei folgendermaassen: das aus gewöhnlichem phosphorsauren Natron ausgefällte Silbersalz $\dot{A}g_3\dddot{P}$ wurde im Vacuo völlig getrocknet und dann 24 Stunden mit einem

Ueberschuss von Chloracetyl in Berührung gelassen. Darauf goss man die Flüssigkeit ab und gewann aus ihr durch Fractionirung Chloracetyl und Essigsäureanhydrid. Der feste weisse Rückstand, in einem Wasserstoffstrom und über Kalk im Vacuo völlig getrocknet, gab mit Wasser eine sehr saure Lösung, die eine Spur Silberoxyd und sonst nur Phosphorsäure mit allen Eigenschaften der Metaphosphorsäure enthielt. Demnach wurde die dreibasige Phosphorsäure, sobald sie aus ihrer Verbindung wasserfrei ausschied, einbasig und die Reaction fand folgendermaassen statt: $\dot{A}g_3\dddot{P} + 3.C_4H_3O_2Cl = AgCl + 3.C_4H_3O_3 + \dddot{P}$. Sobald aber die dreibasige Phosphorsäure im Moment ihrer Abscheidung eine Base, selbst nur Wasser, vorfindet, wird sie dreibasige. Leitet man z. B. über $\dot{A}g_3\dddot{P}$ trocknen Chlorwasserstoff, so erhält man keine Spur Metaphosphorsäure, sondern nur dreibasige.

Die wahre Phosphorsäure scheint demnach die durch Verbrennen des Phosphors sich bildende einbasige zu sein, die Pyro- und Metaphosphorsäure sind molekuläre Modificationen derselben.

XVI.

Trennung von Cäsium und Rubidium.

Oscar D. Allen (*Amer. Journ. of sc. and arts Nov.* 1862) hat die Trennung nach anderen Methoden als den von Bunsen angegebenen, durch absoluten Alkohol, versucht. Pikrinsäure führte nicht zum Ziele, eben so wenig die Platinverbindungen der Alkalimetalle. Dagegen wurde mit den Bitartraten ein günstiger Erfolg erzielt. Die kohlensauren Salze von Cäsium und Rubidium wurden mit doppelt so viel Weinsäure versetzt, als zur Sättigung erforderlich, und die Lösung concentrirt, bis sie bei 100° fast gesättigt war. Die beim Abkühlen sich bildenden Krystalle zeigten die Rubidiumlinien stärker als die ursprüng-

liche Mischung, während die Cäsiumlinien viel schwächer erschienen. Durch dreimaliges Umkrystallisiren wurde das Rubidiumsalz rein erhalten. Um zu sehen, ob das löslichere Cäsiumbitartrat durch fractionirte Krystallisation vom Rubidiumsalze getrennt werden könne, wurde die Lösung, aus welcher die ersteren Krystalle sich abgeschieden hatten, etwa auf die Hälfte abgedampft, worauf sich beim Erkalten eine sehr kleine Menge von Salz der beiden Alkalien abschied. Diese Operation wurde dreimal wiederholt, worauf die zur Trockne verdampfte Lösung nur noch die Cäsiumlinien gab. Die Zwischenproducte, welche beide Alkalien enthielten, wurden vereinigt und neue Mengen der beiden Salze auf die angegebene Weise daraus erhalten. Bei viermaliger Behandlung von 40 Grm. des Salzgemisches wurden 23,77 Grm. Cäsiumbitartrat und 12,51 Rubidiumsalz erhalten, während 3,74 Grm. ungetrennt blieben.

Obwohl übrigens das Cäsiumsalz, nachdem es durch Glühen in kohlensaures verwandelt worden war, bei der Prüfung mittelst des Spectroskops keine Verunreinigung zeigte, so ergab sich doch, als es in Chlorid verwandelt worden war, dass es noch eine Spur von Rubidium enthielt. Wiederholtes Umkrystallisiren entfernt auch diese Spur. Allen hat auch die Zusammensetzung und Löslichkeit der entsprechenden weinsauren Salze des Rubidium und Cäsium untersucht.

Das Rubidiumbitartrat krystallisirt aus heissen Lösungen in grossen, farblosen, durchsichtigen, flachen Prismen, welche an der Luft und bei 100° C. unveränderlich sind. Das bei dieser Temperatur getrocknete Salz gab die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ HRb \end{matrix}\right\} O_4.$$

Ein Theil Salz braucht zu seiner Lösung 8,5 siedendes oder 84,5 Wasser von 25° C.

Die Krystalle des entsprechenden Cäsiumsalzes waren von gleicher Form, aber meist kleiner. Bei 100° verhielt es sich wie das Rubidiumsalz und zeigte die entsprechende Formel

$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ HCs \end{matrix}\right\} O_4.$$

Ein Theil des Salzes braucht zur Lösung 1,02 siedendes Wasser und 10,3 Wasser von 25° C. Das Rubidiumsalz braucht also acht Mal so viel Wasser als das Cäsiumsalz, was die Trennung beider Salze durch Krystallisation möglich macht.

XVII.
Rubidium in Runkelrüben.

Der Salzrückstand von den zu Zucker verarbeiteten Runkelrüben wird von Lefebvre in Corbehem (Depart. Pas de Calay) zur Salpeterfabrikation benutzt und die von dieser Fabrikation rückständigen Laugen enthalten Chlorrubidium, welches auf folgende Art gewonnen wird (*Compt. rend. t. LV*, 430).

Die Laugen von 40° B. äschert man mit Sägespänen ein, um den Schwefel abzubrennen und die Salpetersäure zu zerstören. Den kohligen Rückstand laugt man aus und die Lösung, auf $\frac{1}{16}$ eingedampft, liefert Krystalle, während die Mutterlauge davon, 35° B. stark, das Rubidium in Lösung behält. Um die darin enthaltenen Carbonate, Sulfüre, Bromüre und Jodüre zu zerstören, übersättigt man sie mit Salzsäure und versetzt das Filtrat kochend mit Salpetersäure, bis keine rothen Dämpfe mehr erscheinen. Dann befinden sich nur noch Sulfate und Chlorüre in der Lösung. Diese wird zu 5° B. verdünnt und kochend mit einer siedenden gesättigten Lösung Kaliumplatinchlorids vermischt. Es scheidet sich Rubidiumplatinchlorid mit nur so wenig Kaliumplatinchlorid verunreinigt aus, dass letzteres durch einige Auskochungen zu entfernen ist.

Der Salzrückstand von der Salpeterfabrikation enthält im Kilo 4,9 Grm. Chlorrubidium, der von den Zuckerrüben 1,75 Grm. Nach den Ergebnissen der letzten zwei Jahre brachte 1 Hectar 226 Grm. Chlorrubidium.

Folgende war die Zusammensetzung der Salzrückstände aus verschiedenen Runkelrübenfabriken:

a) aus der Fabrik von Lens, Béthune.
b) aus der Fabrik von Dunkerque.
c) aus der Fabrik von Albert (Somme).
d) aus der Fabrik von Soissons.

	a.	b.	c.	d.
Vasser und Unlösliches	26,22	19,82	17,47	13,36
$\dddot{S}$	12,95	9,88	2,55	3,22
Cl	15,87	20,59	18,45	16,62
bCl	0,13	0,15	0,18	0,21
a$\ddot{C}$	21,52	19,66	19,22	16,54
$\ddot{C}$	23,40	29,90	42,13	50,05

XVIII.
Ueber die Gase der Steinkohlen.

Eine Anzahl Kohlensorten, welche auf den französihen Markt zu kommen pflegen, hat Commines de arsilly (*Compt. rend. t. LIV*, 1273) in Bezug auf die enge Gas, welche sie bei der trocknen Destillation gen, und welches die Zusammensetzung des Gases ist, untercht.

Da die Analyse des Gases einen technischen Zweck tte, so begnügte sich der Verf. mit einer approximativen enauigkeit, indem er dasselbe Gas zahlreichen Analysen terwarf. Er fing in Röhren von 20 C.C. Inhalt, die in hntel getheilt waren, das Gas über Quecksilber auf, liess rch Kali Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, dann durch rogallussäure Sauerstoff, durch rauchende Schwefelsäure ethylen und die andern Polycarburete des Wasserstoffs sorbiren und analysirte den Rest, der aus Sumpfgas, ohlenoxyd und Wasserstoff bestand, eudiometrisch. Er merkt, dass man die rauchende Schwefelsäure nicht lär als höchstens 24 Stunden wirken lassen darf, sonst zertze sie merklich Sumpfgas; dass Brom ebenfalls nicht

ohne Wirkung auf Grubengas und Wasserstoff sei; d
Alkohol ungenügende Resultate bei der Trennung der P
carburete gebe.

Die Resultate der Untersuchung, bei welchen die K
len entweder zu 8—10 Grm. in schwerschmelzbaren G
röhren oder zu 800—1000 Grm. in Sandsteinretorten
hitzt wurden, sind folgende:

1) Die *magere* französische Kohle gab pro Kilogr.
Liter Gas, welches 14,61 Sumpfgas, 5,58 Kohlenoxyd, 7
Wasserstoff enthielt, mit wenig leuchtender Flamme bra
und specifisch leicht war. Die Flamme dieser brenne
Kohle ist heiss und kurz. Sie sind zur Gasbereitung
tauglich.

2) Die *halbmageren* Kohlen gaben pro Kilogr. bis
Liter Gas, welches sehr wenig Polycarburete, ziemlich
Sumpfgas und hauptsächlich Kohlenoxyd und Wasser
enthielt.

3) Die *fetten Schmiedekohlen* gaben bei 300—320°
Kilogr. 3—4 Liter Gas, wenn sie frisch aus der Gru
kamen. Das Gas war sehr leuchtend und bestand (aus d
Kohle von Agrappe bei Mons gewonnen) aus wenig W
serstoff und Kohlenoxyd, Spuren von Polycarbureten, hau
sächlich aus Sumpfgas und Stickstoff. Die Ausbeute
Gas ist 250—270 Liter pro Kilo. (Diese Angaben s
sehr unklar und wiedersprechend. D. Red.) Es zeich
sich von dem Gas aus halbmagern Kohlen durch ei
reichern Gehalt an Polycarbureten aus.

4) Die *fetten* Kohlen mit langer Flamme gaben
Liter Gas pro Kilo. Bei 300° entwickelt sich vornehml
Grubengas oder Stickstoff und Kohlensäure. Diese Koh
dienen hauptsächlich zur Gasfabrikation und geben m
Gas und reicheres an Polycarbureten aus, wenn sie fri
sind, als wenn sie schon einige Zeit an der Luft gele
haben. Bei langsamem Erhitzen liefern sie weniger
als bei schnellem. Uebrigens ist die Zusammensetzung
Gases aus verschiedenen Proben fetter Kohlen sehr w
selnd. Bei grossem Reichthum an Sumpfgas enthält
zwischen 5 und 16 p.C. Polycarburete.

5) Die *trocknen* Kohlen mit langer Flamme geben m

$CH_2 + CH = (C_2H_3)$ nicht verhalten wie
$CH_2 + CHC_2H_3 = C_4H_6 = 2 \times (C_2H_3)$ und
$CH + CC_2H_3 = C_4H_4 = 2 \times C_2H_2$ und
$CHC_2H_3 + C(C_4H)_2$ nicht wie
$CH_2 + C(C_4H)_2$ u. s. w.

Nach Allem, was nun vorliegt, und noch angeführt werden wird, giebt es wenigstens folgende Arten von Kohlenwasserstoffen:

1) *Carbüre. Hydrocarbüre*, entsprechend dem *Kohlensäuretypus.*
z. B. $CO_2 + CO_2$.
$CH_2 + CH_2$. C_2H_4.
$CH_2 + CHC_2H_3$. C_4H_6.
$CH_2 + CHC_4H_5$. C_6H_8 u. s. w.
$CHC_2H_3 + C(C_4H)_2$. $C_{12}H_6$.

2) *Hydrocarbide*, entsprechend dem *Kohlenoxydtypus.*
$CO + CO$.
z. B. $CH + CH = C_2H_2$.
$CH + CC_2H_3 = C_4H_4$.
$CH + CC_4H_5 = C_6H_6$ u. s. w.

3) *Hydrosupercarbüre*, entsprechend dem *Oxalsäuretypus.*
$CO_2 + CO$.
z. B. $CH_2 + CH = C_2H_3$.
$CH_2 + CC_2H_3 = C_4H_5$.
$CH_2 + CC_4H_5 = C_6H_7$ u. s. w.

4) *Hydrosupercarbüre*, entsprechend dem *Mesoxalsäuretypus.*
$CO_2 + 2.CO$.
z. B. $CH_2 + 2.CH = C_3H_3$.
$CH_2 + 2.CC_2H_3 = C_7H_8$ u. s. w.

5) *Hydrohypercarbide*, entsprechend den niedrigeren Oxydationsstufen des Kohlenstoffs in seinen Sauerstoffsäuren, z. B. C_6H, C_4H, C_2H, CH.

Die Kohlenwasserstoffsäuren mit höheren Atomzahlen entstehen demnach, wenn in den einfacheren Kohlenwasserstoffen, z. B. in $CH_2 + CH_2$ 1 Atom H durch ein Carbür oder Carbid, z. B. in $CH_2 + CHC_2H_3$ ersetzt wird, und es sind die Carbüre und Carbide im Stande, alle einzelnen Atome H zu ersetzen, und selbst in anderen Carbüren. Eine nothwendige Folge davon ist dann, dass ihr Atomvolum, Ausdehnung etc. bei den homologen Gliedern den gleichen Werth hat; und da auch die Sauerstoffverbindungen nur Substitutionsproducte derselben sind, so muss $CH_2 + CHC_2H_3$ und $COH + CHC_2H_3$, $COH + COC_2H_3$

nerlei Volumen mit $CO_2 + CO_2$, und $CH + CC_2H_3$, CCl
-CC_2H_3 etc. einerlei Volumen mit $CO + CO$ einnehmen,
dass alle meine Aufstellungen in den meisten Fällen
icht mit den Erfahrungen über das Dampfvolumen der
erbindungen in Collision gerathen werden.

Von den Hydrocarbüren und ihren Substitutionsproducten im Speciellen.

1) *Die einfachste Form ist*

CH_2, oder
$CH_2 + CH_2$ wovon
$COH + CH_2$, Holzäther,
$COH + CH_2, HO$, Holzgeist,
$COH + COH$, Aldehyd, unbekannt,
$CO_2 + COH, HO$, Ameisensäure.

2) *Wenn in diesem Kohlenwasserstoffe* 1 *Atom H durch ein ydrosupercarbür ersetzt ist, so entstehen durch Substitution ch alle die der vorigen Reihe entsprechenden Glieder;* z. B. bei

$CH_2 + CH(C_2H_3)$, Aethylwasserstoff, *Aethylreihe*,
$CH_2 + CH(C_{12}H_5)$,

e oben angeführten Glieder der *Benzoëreihe*, mit allen ren Derivaten, *Amiden*, *Alkoholen*, *Aldehyden*, *Säuren*, *Aldedsäuren*, *Aminsäuren u. s. w.* Nur will ich noch für diese ıbstitutionsproducte auf das wiederholt aufmerksam machen, as ich *über die saure und basische Natur derselben und über e Ursache* Bd. LXXIX, p. 247 dieses Journals *angeführt be.* Ebenso entstehen aus ihnen die den Kohlenoxyden tsprechenden Verbindungen, ihre *Alkohole*, *Amide* u. s. w.

Z. B. von $CO + CH, CAd + CH$;
Methyliak.
von $CO + CC_2H_3, CAd + CC_2H_3$.
Aethyliak.

3) *Wenn in dem Kohlenwasserstoffe* $CH_2 + CH_2$ 2 *Atome H rch Supercarbüre oder Carbide ersetzt sind, wie in* CHC_2H_3 CHC_2H_3, *dem dem Aceton entsprechenden Kohlenwasserstoff, so nn die Substitution des H durch O nur die*

den Aethern $COC_2H_3 + CHC_2H_3$,
den Alkoholen $COC_2H_3 + CHC_2H_3, HO$
und den Aldehyden $COC_2H_3 + COC_2H_3$

entsprechenden Producte hervorbringen, und es können weiter nur die Substitutionsproducte des Alkohols und Aldehyds entstehen, ebenso ist eine Reduction in $CC_2H_3 + CC_2H_3$ möglich, *aber eine Säure kann sich nicht bilden, wenn nicht ein solcher Kohlenwasserstoff, der H vertritt, ausgeschieden wird.* Die Aldehyde dieser Art, in welchen übrigens zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe vorhanden sein können, z. B. in $COC_2H_3 + COC_4H_5$ *haben mit den übrigen Aldehyden ihr Verhalten gegen schwefligsaure Alkalien, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff* und *Ammoniak gemein*, aber unterscheiden sich dadurch von ihnen, dass wasserbildende Körper, wenn sie nicht selbst den H dazu liefern, sie nicht reduciren können. Werden sie aber doch reducirt, so wird zugleich das Supercarbür in ihnen reducirt, wie bei Aceton angeführt wurde. Welche Producte durch Einwirkung oxydirender Stoffe auf solche Aldehyde entstehen, hängt hauptsächlich von den sie componirenden Hydrosupercarbüren oder Carbiden ab.

4) *Wenn in dem Kohlenwasserstoffe* $CH_2 + CH_2$ 3 *Atome H durch Hydrosupercarbüre oder Supercarbide ersetzt sind*, wie in $CHC_2H_3 + C(C_4H)_2$, dem *Fune* oder *Benzin*, *so hat man wie bei Fune als Substitutionsproducte des H* durch O *blos einen Aether, einen Alkohol, aber kein Aldehyd und keine Säure.* Folgendes sind die Substitutionsproducte des H in Fune durch O:

$CHC_2H_3 + C(C_4H)_2$, Fune, Benzin,
$COC_2H_3 + C(C_4H)_2$, Carbolsäure,
$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO$, Carbolsäure, Alkohol,

durch Ad:

$CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2$, Anilin, Amid.

Da es kein Aldehyd und keine Säure geben kann, wie die Formel zur Genüge ausweist, so fehlen das Aldehydammoniak, die Zersetzungsproducte desselben mit Ammoniak und Schwefelkohlenstoff, und mit Schwefelammonium, die Aldehydsäure; auch kann die dem reducirten Aldehyd oder dem Kohlenoxyde entprechende Verbindung nicht entstehen.

Die Substitutionen des H im Fune durch Brom, Chlor sind davon im Toluol ähnlich.

$CBrC_2H_3 + C(C_4Br)_2$, Tribromfune, Aether,
$CBrC_2H_3 + C(C_4Br)_2, 3.HBr$, Trihydrobromtribromfune, so auch mit Chlor.

Substitutionen des Alkohols:

$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO$, Carbolsäure.
$COC_2H_3 + C(C_4Cl + C_4H)HO$, Chlorcarbolsäure.
$COC_2H_3 + C(C_4Cl)_2, HO$, Bichlorcarbolsäure.
$CO(C_2H_2Cl) + C(C_4Cl)_2, HO$, Trichlorcarbolsäure.
$CO(C_2Cl_3) + C(C_4Cl)_2, HO$, Quintichlorcarbolsäure.
$COC_2H_3 + C(C_4H)_2$, Carboläther.
$CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2$, Carbolamid. Anilin.
$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, CyO$, cyansaurer Carboläther.

Alle diese Substitutionsproducte und noch viele andere hierher gehörige sind aus dem Fune wirklich hergestellt worden, so das Anilin, aus diesem die Carbolsäure und umgekehrt.

Wegen der Amide der Hydrosupercarbüre,

$CAdH + CH_2$, Methylamin, $CAdH + CHC_2H_3$, Aethylamin, $CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2$, Anilin

welche sich alle von substituirten Kohlensäuren ableiten, wogegen $CAd + CH$ Methyliak und $CAd + CC_2H_3$ von den ihnen zugehörigen substituirten Kohlenoxyden deriviren, sei es erlaubt, noch folgendes anzumerken:

Durch weitere Substitution des H in Ad, z. B.: in

$$CAdH + CHC_2H_3, \text{ Aethylamin} =$$
$$= H, NH(CH_2 + CC_2H_3) = H, NHC_4H_5,$$

worin C_4H_5 wieder Supercarbüre $(CH_2 + CC_2H_3)$, können diese Basen wie Aethylamin in Biäthylamin,
$HN(C_4H_5)_2$ und in Triäthylamin
$C_4H_5, N(C_4H_5)_2$ übergehen. Aber wenn eine solche Substitution von H durch Supercarbüre in den Amiden statt hat, so ist es nicht allgemeine Regel, dass der H des Amids $NH_2 = Ad$ substituirt wird. Oefters erfolgt diese Substitution an dem H, der den Carbiden zugehört. Wenn das Anilin nämlich $CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2$, oder
$H, NH(C(C_4H)_2 + CC_2H_3) = H, NHC_{12}H_5$ ist, so können nur noch 2H des Restes vom Ammoniak durch Supercarbüre ersetzt werden. Aber man hat im Anilin auch 3 At. H durch Kohlenwasserstoffe ersetzt, wie in Formevinemyl-

anilin. Demnach möchte es möglich sein, darin alle einzelnen H-Atome durch Kohlenwasserstoffe zu ersetzen, sowie in der Carbolsäure durch Chlor. Trivineanilin möchte daher wohl sein:

$$CAdC_2(H_2C_4H_5) + C(C_4C_4H_5)_2$$

Ob in einer Amidbase, in welcher man noch 2 und 3 Atome H durch Hydrosupercarbüre ersetzt hat, der H des Ad oder der der Carbüre selbst, substituirt worden sei, lässt sich übrigens ermitteln; so kann $H, NHC_{12}H_5$ das Anilin

z. B. Oxanilid $= CO_2 + C(NHC_{12}H_5)$

den Harnstoff $CO_2 + C(NHC_{12}H_5 + Ad)$

und $CO_2 + C2(NHC_{12}H_5)$, entsprechend dem *Harnstoff* $CO_2 + CAd_2$, geben, und $H, NC_{12}H_5, C_4H_5$ ebenfalls die entsprechenden Verbindungen, z. B.:

$$CO_2 + C(NC_{12}H_5, C_4H_5),$$

aber bei $C_4H_5, NC_{12}H_5, C_4H_5$, entsprechend H, NH_2, kann es nicht mehr geschehen, ohne dass ein Alkohol des Kohlenwasserstoffs ausgeschieden wird, denn

$$CO_2 + CO, HO + C_4H_5, NC_{12}H_5, C_4H_5 =$$
$$= (CO_2 + C(NC_{12}H_5, C_4H_5)) + C_4H_5, O + HO;$$

analog $CO_2 + CO, HO + HNH_2 =$

$$= (CO_2 + CAd) + HO, HO;$$

Oxamid

noch weniger können dem *Ammonium homologe Basen existiren, so wenig als dieses selbst für sich existirt.* Sie sind, wie wir am Schlusse dieser Abhandlung sehen werden, Aminbasen, verbunden mit einem Alkohol entsprechend den Ammoniaksalzen der Säuren, von welchen ebenfalls das HO nicht abgeschieden wird.

Es ist auch noch zu erwähnen, dass es die Cyanamide dieser Basen giebt, z. B.:

Cyanilid $=$ Cy, $NHC_{12}H_5$,

Cyan-Toluidin Cy, $NHC_{14}H_7$,

worin das Carbür $C_{14}H_7 = (CH_2 + CC_{12}H_5)$. Die Formel enthält 1 At. H weniger als bisher angenommen wurde; aber die basische Natur dieser Verbindungen, wie die dem CyAd gemeinsame Unverdampfbarkeit sprechen für diese Zusammensetzung derselben.

Das Verhalten der in den substituirten Kohlensäuren enthaltenen Supercarbüre möge gleichfalls hier berührt werden. Es können als Exempel genommen werden:

$CO_2 + CO, C_2H_3, HO$, *Essigsäure.*
$CO_2 + CO(CC_2H_3 + CC_4C_2H_3, C_4H)HO$, *Zimmtsäure.*
$CO_2 + CO(CC_4H_3 + C(C_6H)_2, HO$, *Alizarin.*
$CH_2 + CH(CC_4H_3 + C(C_6H)_2) =$
$= CH_2 + CHC_{18}H_5$, *Naphtalin.*

Zuerst ist ersichtlich, dass in den Carbüren selbst überall der ihnen zugehörige H durch Br, Cl etc. ersetzt werden kann; *oxydirende Körper haben aber einen sehr verschiedenen Einfluss, je nachdem der in ihnen selbst enthaltene O mehr oder weniger lose gebunden ist, und je nach der Beschaffenheit des Supercarbids.* So wirkt NO_5 nicht auf Essigsäure; aber Jodsäure und Ueberjodsäure zersetzen sie in CO_2 und HO. Ist die Essigsäure an Natron gebunden, so giebt sie beim Kochen mit halbüberjodsaurem Natron ameisensaures Natron.

Damit dieser letztere Erfolg eintreffen könne, entsteht erst aus: $CO_2 + CO(CH + CH_2)NaO + 4O$
die Verb. $CO_2 + CO + COH + CO + NaO + 2.HO$
und dieses Product, das wir später noch näher kennen lernen werden, zerfällt sofort nach der Gleichung:

$$(CO_2 + CO) + COH + CO, 2.HO + NaO =$$
$$= CO_2 + COH, NaO + CO_2 + COH, HO,$$

d. h. in Ameisensäure.

In der *Chlor-* und *Bromessigsäure* hat man dieselben Zersetzungsweisen, z. B. bei der Bromessigsäure

$$CO_2 + CO(CBrH + CH)HO + AgO + HO =$$
$$= CO_2 + COH + COH + COH, HO + AgBr;$$

es entsteht statt 2 At. Ameisensäure das ameisensaure Aldehyd, die Glykolsäure, die ohne Zweifel durch schickliche Oxydation Ameisensäure giebt.

Die *Bibromessigsäure* mit AgO, HO

$$CO_2 + CO(CBr + CBrH)HO + AgO, HO$$

giebt so $CO_2 + COH + COH + COBr, HO$ die *Bromglykolsäure,* worin 1 At. Br 1 At. H vertritt.

Die *Tribromessigsäure* muss mit AgO sich zersetzen nach der Gleichung:

$$CO_2 + CO(CBr + CBr_2)HO + 3 . AgO, HO$$

$$\text{in } CO_2 + COH, HO + CO_2 + CO_2,$$

also wohl in *Kohlensäure* und *Ameisensäure*.

Die *Zimmtsäure* giebt durch oxydirende Körper Benzoësäure; das Zimmtaldehyd Bittermandelöl oder Benzoësäure.

Wenn in der Zimmtsäure

$$CO_2 + CO(CC_2H_3 + (CC_4C_2H_3, C_4H)HO,$$

welche entstand, wenn in der Benzoësäure

$$CO_2 + CO(C_2H_3 + C(C_4H)_2, HO)$$

1 At. H der Glieder C_4H durch C_2H_3 ersetzt wurde, dieses C_2H_3 wieder entfernt wird, so erhält man wieder Benzoësäure, so auch aus dem Zimmtaldehyd

$$COH + CO(CC_2H_3 + CC_4C_2H_3, C_4H)$$

wieder Bittermandelöl

$$= COH + CO(CC_2H_3 + C(C_4H)_2).$$

Es entsteht bei dieser Oxydation wohl erst aus $C_2H_3 = (CH_2 + CH)$ das Glied $COH + CH$, welches mit C_4 und HO in C_4H, das seine Stelle behält, und in $COH + COH$ übergeht, welches letztere durch weitere Oxydation Ameisensäure oder Kohlensäure liefern muss.

So muss sich auch die Säure

$$CO_2 + CO(CC_2H_3 + C(C_4C_2H_3)_2HO)$$

verhalten, wo in den beiden C_4H der H durch C_2H_3 ersetzt ist, und zu welcher das Cume,

$$CH_2 + CH(CC_2H_3 + C(C_4C_2H_3)_2) \text{ und}$$

$$CAdH + CH(CC_2H_3 + C(C_4C_2H_3)_2) \text{ das Cumidin}$$

gehören.

Das *Naphtalin*, homolog $CH_2 + CH_2$ etc., giebt, eben solche Verbindungen mit Chlor, Brom wie

$$CHC_2H_3 + C(C_4H)_2, \text{ das Fune;}$$

ferner eben solche Nitroverbindungen, woraus das dem *Aethylamin* und *Anilin* homologe *Naphtalidin* hervorgebracht wurde. Aber bei der Oxydation desselben lässt sich nicht die der Benzoësäure homologe Säure hervorbringen, weil auch die Supercarbüre an der Zersetzung durch Oxydation

Das *Trichlornaphtalin* ist:

$$CClH + CCl(CC_4(H_2Cl) + C(C_6H)_2),$$

das *Zweifach-Hydrochlortrichlornaphtalin:*

$$CClH + CCl(CC_4(H_2Cl) + C(C_6H)_2) + 2.HCl,$$

letzteres giebt beim Kochen mit Salpetersäure,

1) $CCl + CO(CC_2(H_2Cl) + C(C_6H)_2) + CO_2 + CO,$

einen neutralen Aether, der mit weingeistigem Kali sich in

2) $CO + CO(C_2(H_2Cl) + C(C_6H)_2) + CO_2 + CO, HO$

umsetzt: die *Chlornaphtalinsäure.*

Das *Sechsfach-Chlornaphtalin* dagegen ist

$$CClH + CH(CC_4Cl_3 + C(C_6Cl)_2).$$

Es giebt durch Oxydation

3) $CCl + CO(CC_2Cl_3 + C(C_6Cl)_2) + CO_2 + CO,$

das *Ueberchloroxynaphtalinchlorür*, das durch Kali die Säure

4) $CO + CO(CC_2Cl_3 + C(C_6Cl)_2) + CO_2 + CO, HO$

giebt: die *Ueberchlornaphtalinsäure.*

Wir werden weiter unten Aldehydsäuren von der Form

5) $CO + COH + CO_2 + CO, HO,$

wovon dieses ein Substitutionsproduct ist, kennen lernen. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass ihnen nicht diese Formel zukommt, sondern die mit 1, 2, 3, 4 und 5 numerirten Producte 1 Atom H mehr enthalten, das zu dem Gliede CO und CCl gehört, so dass z. B. die Chlornaphtalinsäure wäre: $COH + CO(CC_2H_2Cl + C(C_6H)_2) + CO_2 + CO, HO,$ wodurch sie dann mit dem *Alizarin*

$$COH + CO(CC_2H_3 + C(C_6H)_2) + CO_2 + CO, HO$$

übereinkommt, mit dem sie nicht nur in manchen Reactionen übereinstimmt, sondern auf dieselbe Weise *Chlorphtalsäure* giebt, wie das Alizarin *Phtalsäure*; doch giebt dieses letztere keinen vollkommenen Grund zu dieser Annahme, da zur Bildung der Phtalsäure auch dem Gliede C_6H C entzogen werden muss.

5) *Wenn in den Hydrocarbüren* $CH_2 + CH_2$ *alle* 4 *Atome H durch Supercarbüre oder Carbide ersetzt sind, so können sie weder Alkohole, Aldehyde noch Säuren durch blosse Substitution des H durch O bilden.* Es gehören wohl hierher manche indifferente Kohlenwasserstoffe, welche gleichwohl Substitutionsproducte mit Chlor bilden können. Auch ist es möglich, dass C durch Oxydation daraus entfernt werden kann

wie bei Naphtalin. *Die weitere Untersuchung ihres Verhaltens behalte ich mir vor.*

b) Von den Hydrosupercarbüren und ihren Substitutionsproducten im Speciellen.

1) Ihre einfachste Form ist:

$$CH_2 + CH = C_2H_3,$$

davon sind die Substitutionsproducte des H durch O:

a) $COH + CH, HO$ *Alkohol.*
b) $COH + CO$ *Aldehyd.*
c) $CO_2 + CO, HO$ *Säure,*

Der Alkohol a) $COH + CH, HO$ oder $CH_2 + CO, HO$ ist der sogenannte *Glykolalkohol*, $C_4H_6O_4$.

Das Aldehyd b ist das sogenannte *Glyoxal*; es verhält sich gegen *schweflige Säure wie die Aldehyde.* Es ist aus Verbindungen hergestellt worden, die entweder wie der Alkohol $COH + CHC_2H_3, HO$ das Supercarbür $(CH_2 + CH) = C_2H_3$ enthalten, oder $(COH + COH)$, das Aldehyd der Ameisensäure, welches durch Oxydation von 1 At. H ohne Substitution ebenfalls in $(COH + CO)$ übergeht,

$$COH + COH + O = (COH + CO) + HO.$$

Die Säure $CO_2 + CO, HO$ ist die *Oxalsäure*, also sind die vorhergehenden ihr Aldehyd und Alkohol.

Das Aldehyd $COH + CO$ giebt durch Oxydation Ameisensäure nach folgender Gleichung:

$$(COH + CO) + O + HO = CO_2 + COH, HO.$$

ebenso der Alkohol $COH + CH, HO$ oder $CH_2 -$ [illegible]

Wenn in der Bromessigsäure

$$CO_2 + CO(C_2H_2Br), HO = CO_2 + CO(CBrH -$$ [illegible]

das Brom durch O ersetzt wird, so dass [illegible]

$$CO_2 + CO(COH + CH, HO)$$

so zersetzt dieses Product sogleich HO nach [illegible] Gleichung:

$$(CO_2 + CO) + COH + CH + 2$$ [illegible] $$=$$
$$= CO_2 + COH + COH +$$ [illegible] $$=$$
$$= COH + COH + CO_2 +$$ [illegible] $$=$$ [illegible]

die ameisensaure Formylaldehy[illegible]

Das Aldehyd $COH + CO$, Gly[illegible]

in Berührung mit Kali auf dieselbe Weise nach folgender Gleichung:

$$2(COH + CO) + KO, HO =$$
$$= (COH + COH) + CO_2 + COH, KO.$$
Glykolsaures Kali.

Man sieht hieraus die Umstände, unter welchen die *Alkohole* und *Aldehyde dieser Hydrosupercarbüre* in *Carbüre* und *ihre Aldehydsäuren* übergehen.

Durch völlige Substitution des H in dem Supercarbür $CH_2 + CH$, in $COH + CH, HO$ und $COH + CO$, gehen sämmtliche in Oxalsäure $CO_2 + CO, HO$ über. Aber auch die Glykolsäure liefert durch Oxydation Oxalsäure; dann erfolgt die Oxydation des H im Aldehyd und in der Säure *theilweise* ohne *Substitution* durch O nach folgender Gleichung:

$$(COH + COH) + CO_2 + COH, HO + 4O =$$
$$= CO_2 + CO + CO_2 + CO + 3.HO.$$
Oxalsäure und Wasser.

Wie die Glykolsäure die Formylaldehydformylsäure ist, so dagegen ist die Glyoxalsäure die oxalsaure Oxalaldehydsäure $= COH + CO + CO_2 + CO, HO$. Sie kann durch Oxydation des Aldehyds 2 At. Oxalsäure geben:

$$(COH + CO) + CO_2 + CO, HO + 2O =$$
$$= CO_2 + CO, HO + CO_2 + CO, HO.$$

Sie muss aber, wie auch gefunden worden ist, mit wässrigen überschüssigen Basen und HO in Oxalsäure und Glykolsäure zerfallen, weil das Aldehyd $COH + CO$, welches darin mit der Oxalsäure verbunden ist, wie wir soeben gesehen, mit Basen und HO *selbst in Glykolsäure zerfällt.* Diess veranschaulicht folgende Gleichung:

$$2(COH + CO + CO_2 + CO, HO) + 3.KO + HO =$$
$$= (COH + COH + CO_2 + COH, KO) + 2(CO_2 + CO, KO).$$
Glykolsaures Kali. Oxalsaures Kali.

Das *Leimsüss ist die reducirte Aldehydaminsäure*
$$= CH + CAd + CO_2 + COH, HO.$$
Dafür spricht seine Entstehung aus der Bromessigsäure.

$$CO_2 + CO(CBrH + CH)HO + HAd =$$
Bromessigsäure.
$$= (CAd + CH) + CO_2 + COH, HO + HBr,$$

› die Reduction des Brommethyls

$CBrH + CH$ durch HAd und

$CO_2 + CO$ erfolgt.

Dass diess die Zusammensetzung des Leimsüsses ist, ersieht ın *daraus, dass es als Amid sich mit noch mehr Säure ver*ıdet, *wie es z. B. auch saures schwefelsaures Ammoniak thut,* ı *sich noch mit Oxalsäure verbindet.* Aber es verbindet ːh auch mit Basen unter Elimination von HO, weil I + CAd, wie jedes Amid, mit einer wasserhaltigen Säure rbunden ist, deren HO sich durch MO ersetzen lässt. ɔer mit HAd kann es sich nicht verbinden. Die Base ; CH + CAd, entsprechend der Base $CC_2H_3 + CAd$ von ːwöhnlichem reducirten Aldehyd, wie sie im Thialdin, Car›thialdin u. s. w. enthalten ist.

Das *Glykolsäureamid* dagegen ist:

$CAdH + COH + CO_2 + COH.$

ı wird aus glykolsaurem Ammoniak erhalten, und wird ır mit Säuren, aber nicht mit Basen verbindbar sein, denn ist kein HO durch MO vertretbar vorhanden.

Man hat bisher angenommen, *die Hippursäure sei ent*ːder *das Amid der Benzoglykolsäure oder Leimsüss, verbun*n *mit Benzoësäure unter Abscheidung von HO sowohl vom* imsüss *als von der Benzoësäure.* Allein diese Ansicht ist lenfalls unrichtig; *denn das Amid einer einbasischen Säure* ın *keine Säure sein, und wenn Leimsüss und Benzoësäure sich* ·binden, *so kann kein HO abgeschieden werden, denn Säuren* ıalten *ihren HO-Gehalt bei, wenn sie sich mit Amiden verbin*ı; *und wäre er aber doch abgeschieden worden, so dürfte die* ppursäure *mit MO sich nicht unter Abscheidung von HO ver*ıden *können.*

Folgendes ist der Zusammenhang zwischen Glykolsäure, imsüss, *Benzoglykolsäure und Hippursäure*:

ːOH + COH) + CO_2 + COH,HO, Glykolsäure.

Ad + CH + CO_2 + COH,HO, Leimsüss.

COH + CO) + CO_2 + CO, $C_{12}H_5$, HO, Benzoglykolsäure.

ːAd + CO + CO + CH)CO_2 + CO, $C_{12}H_5$, HO, Hippursäure.

Da die Benzoglykolsäure das Aldehyd COH + CO ıthält und Benzoësäure, so muss sie mit Wasser in Gly-

kolsäure und Benzoësäure zerfallen können, ähnlich wie es mit der Glyoxalsäure geschieht, die dasselbe Aldehyd enthält.

Die Hippursäure entspricht der Zuckersäure

$$2(COH + COH)CO_2 + CO, HO,$$

nur dass darin statt der Oxalsäure die *Benzoësäure enthalten ist. Das Aldehyd darin ist aber reducirt und zum Theil Amid.*

Wenn die Hippursäure nach Dessaignes aus Leimsüss, Zinkoxyd und Chlorbenzoyl entsteht, so hat man:

$$\underbrace{(CAd + CH + CO_2 + COH}_{\text{Leimsüss}} + \underbrace{ZnO)}_{\text{Zinkoxyd}} + \underbrace{COCl + COC_{12}H_5}_{\text{Chlorbenzoyl}} =$$

$$= \underbrace{(CAd + CO + CO + CH) + CO_2 + COC_{12}H_5, HO}_{\text{Hippursäure}} + ZnCl,$$

wo gerade die HO-Bildung die Reduction veranlasst.

Das Glied $(CAd + CO) + (CO + CH)$ entspricht einem Aldehydalkohol der Kohlenoxydreihe

$$= CO + CH + CO + CO, HO.$$

Er kann für sich nicht bestehen, ohne mit dem HO in $COH + CO + COH + CO$ zu zerfallen.

Man wird also in der Hippursäure das Amid Ad nicht durch O ersetzen und abscheiden können, ohne dass Glykolbenzoësäure entsteht.

2) Auch in den Supercarbüren $CH_2 + CH$ können die einzelnen Atome H durch Supercarbüre und Carbide ersetzt sein. Solche neue Supercarbüre wurden in verschiedenen Säuren angenommen, z. B. in der Metacetsäure hat man

$$CO_2 + COC_4H_5, HO.$$

C_4H_5 ist aber $(CH_2 + CC_2H_3)$. In der Benzoësäure ist

$$C_{12}H_5 = CC_2H_3 + C(C_4H)_2.$$

Wenn in dem Supercarbür $CH_2 + CH$ blos 1 Atom H *durch ein Supercarbür oder Carbid ersetzt ist, so können die beiden übrigen nicht durch ein Supercarbür oder Carbid ersetzten H-Atome durch O ersetzt werden, so dass z. B. aus* $CHC_2H_3 + CH = C_4H_5$ *entsteht:*

$COC_2H_3 + CH$ oder $CHC_2H_3 + CO$ *ein Aether* und $+ HO$ $COC_2H_3 + CH, HO$ *ein Alkohol*

und $COC_2H_3 + CO$ *ein Aldehyd* entsprechend dem Glyoxal.

Wenn auf die Aldehyde der Carbüre, d. h. auf die der Ameisensäure homologen Säuren entsprechenden Aldehyde wasserbildende und entziehende Körper einwirken, die es entweder als solches anziehen, oder sich auch nur dessen Bestandtheile bemächtigen können, so wird das Aldehyd reducirt und in den substituirten Kohlenoxydalkohol verwandelt, mit dem das HO doch verbunden bleibt. So ist es beim Bittermandelöl der Fall, wenn es mit weingeistigem Kali, wässrigem Cyankalium oder Blausäure in Berührung ist. Man hat so aus

$$COH + COC_{12}H_5 = \text{Bittermandelöl},$$
$$CO + CC_{12}H_5, HO = \text{Benzoin},$$

doch erfolgt diese Reduction nicht bei allen Aldehyden. Wird dieser Alkohol mit Chlor zusammengebracht, so entsteht unter Wasserzersetzung nach folgender Gleichung:

$$(CO + CC_{12}H_5, HO) + Cl =$$
$$= (CO + COC_{12}H_5) + HCl$$

das *Benzil* $COC_{12}H_5 + CO$, das *Aldehyd, entsprechend* $COH + CO$, *dem Glyoxal.*

Dieses, das Benzil, zersetzt sich mit weingeistigem Kali nach der Gleichung:

$$2(CO + COC_{12}H_5) + KO, HO =$$
$$= (COH + COC_{12}H_5) + CO_2 + COC_{12}H_5, KO \text{ in}$$

benzilsaures Kali.

Es entsteht hier also die Benzoëaldehyd-Benzoësäure gerade so wie aus dem Glyoxal $COH + CO$ *die Glykolsäure, die Ameisenaldehyd-Ameisensäure. Es ist also offenbar, dass das Benzil, wie die Formel angiebt, die dem Glyoxal homologe Verbindung ist.*

Wenn dieselbe Säure sich mit weingeistigem Kali auch aus *Benzoin bilden* soll, so muss noch ein Nebenproduct entstehen, das dabei freiwerdenden H aufnimmt, also vielleicht

$$COH + CHC_{12}H_5, HO, \text{ der Benzalkohol},$$

denn $3(\underbrace{CO + CC_{12}H_5, HO}_{\text{Benzoin}}) + KO, HO =$

$$= COH + COC_{12}H_5 + CO_2 + \underbrace{COC_{12}H_5, KO}_{\text{benzilsaures Kali}} +$$
$$+ COH + \underbrace{CHC_{12}H_5, HO.}_{\text{Benzalkohol.}}$$

Auf ähnliche Weise werden sich daher auch andere Alkohole der Carbide, die dem Kohlenoxydtypus entspre-

chen, verhalten, und alle Aldehyde, die dem Oxalsäuretypus entsprechen, wie das Glyoxal, indem sie eine Aldehydsäure geben.

Sowie die Ameisensäure als eine *geschichtete* Kohlensäure, $CO_2 + COH, HO$, eigentlich als $3.CO_2 + CH_2, 2.HO$ betrachtet werden muss, und die Oxalsäure als eine mit CO und HO verbundene Kohlensäure $CO_2 + CO, HO$, so lässt es sich auch denken, gebe es *geschichtete* Oxalsäuren, welche sich von $(CH_2 + CH) + (CH_2 + CH)$ ableiten, worin der H durch verschiedene Supercarbüre vertreten sein kann. *Es sind ihre Derivate dann die geschichteten Derivate zweier Supercarbüre, wie die Ameisensäure und ihre Homologen nebst ihren Derivaten, z. B. gewöhnlicher Alkohol,*

$$COH + CHC_2H_3, HO = 2.CH_2 + C(C_2H_3)_2 + 2.CO_2, 2.HO,$$

geschichtete Kohlensäuren sind.

In der That finden sich nun solche Verbindungen wovon ich einige mit ihren Derivaten anführen will, nämlich:

$$A. \quad (COC_4H_5 + CO) + C(C_4H)_2 + CO, HO.$$

Anisige Säure. Aldehydalkohol.

Das doppelte Aldehyd kann es nicht geben, weil in $C(C_4H)_2$ kein Platz für die Substitution durch O ist.

$$(C\underline{H}C_4H_5 + CO) + C(C_4H)_2 + CO, 2.HO.$$

Anisalkohol.

Durch Oxydation dieses Alkohols, d. h. durch Substitution des unterstrichenen H-Atoms in dem ersten Gliede desselben durch O, entsteht die anisige Säure, das Alkoholaldehyd. *Sie hat daher die Eigenschaften eines Alkohols, dessen HO durch MO vertretbar ist, und die eines Aldehyds in Bezug auf schwefligsaure Salze. Durch weitere Oxydation entsteht die Anissäure.* Da diese Carbüre keine den Ameisensäuren homologe Säuren bilden können, so wird CO in CO_2 oxydirt, so dass aus

$$(COC_4H_5 + CO) + (C(C_4H)_2 + CO, HO) + 2O$$

entsteht $(COC_4H_5 + C(C_4H)_2 + CO_2) + CO_2, HO$,

d. h. die *Aethersäure des neuen Alkohols*

$$COC_4H_5 + C(C_4H)_2, HO.$$

Diese Aetherkohlensäure muss 1 Atom Basis neutralisiren. Eine Reduction dieser Säure zu den vorigen ist nun unmöglich.

Mit Kalikalk zersetzt sich die Anissäure in

$$(COH + CH_2) + COC_2H_3 + C(C_4H)_2 \text{ Anisol,}$$

ndem $(C_4H_5) = CH_2 + CC_2H_3$ sich mit HO in $COH + CH_2$ and C_2H_3 zersetzen, wovon das letztere den Platz von C_4H_5 einnimmt. Beide Aether bleiben nun mit einander verbunden.

Das *Thianisol* aus der *anisigen Säure* ist:

$$CSC_4H_5 + CO + C(C_4H)_2 + CO, HS.$$

Durch Wasserzersetzung zugleich entsteht mit *Brom* und *Chlor*, *Brom-* und *Chloranisol*. Z. B. für Brom:

$$(COC_4H_5 + CO + C(C_4H)_2 + CO)HO + 2Br =$$
$$= COC_4H_5 + C(C_4H)_2 + CO_2 + COBr + HBr.$$

Der Vorgang ist derselbe wie bei der Oxydation der anisigen Säure, und mit 2.KO zerfällt das Bromanisol auch in *anissaures Kali und Bromkalium*, d. h. in

$$(COC_4H_5 + C(C_4H)_2, CO_2 + CO_2, KO) + KBr.$$

Diese Bromoxykohlensäure ist als eine geschichtete Kohlensäure bemerkenswerth.

Aus dem Bromanisol wie aus anissaurem Vinäther entsteht mit Ammoniak das sogenannte Anisamid. Dieses ist also nicht $CAdC_4H_5 + C(C_4H)_2 + 2.CO_2$, sondern $COC_4H_5 + C(C_4H)_2 + CO_2 + COAd$, sowie das Urethan ebenso wahrscheinlich $COH + CHC_2H_3, CO_2 + COAd$ sein

Die *Anisaminsäure* dagegen ist:

$$CO(NH(CC_4H_5) + C(C_4H)_2)CO_2 + HO =$$
$$= CON(C_{14}H, H) + CO_2, HO,$$

entsprechend der *Anthranilsäure*, von der nachher die Rede sein wird.

Mit Ammoniak zersetzt sich die anisige Säure wie mit anderen Aldehyden, nur dass den Zersetzungsproducten der Alkohol nitfolgt. Z. B. zu Anishydramid =

$$2(CC_4H_5 + CN + C(C_4H)_2 + CO, HO) +$$
$$+ (CC_4H_5 + CO + C(C_4H)_2 + CO) =$$
$$= C_{48}\ H_{23}\ O_6 \text{ u. s. w.}$$

B. $COC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy$, Indig. Aldehyd.

$CHC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy, HO$, Indigweiss. Alkoholäther.

$CHC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy, MO$, Indigweissmetalle.

$COC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy, SO_3, HO$, **Phönicinschwefelsäure. Aldehydsäure.**

$COC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy(SO_3 + SO_2)HO$, **Indigblauschwefelsäure. Aldehydsäure.**

Oxydationsproducte des Indigs.

$COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO$, **Isatin. Wasserfreie** Aetherkohlensäure entsprechend dem sogenannten Bromanisol ($COC_4H_5 + C(C_4H)_2 + CO_2 + COBr$). Sie giebt daher Verbindungen mit MO, doch ohne Abscheidung von HO. Man sieht diess bei dem Isatin-Silberammonium. In dem Ammoniaksalze

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO, HO, HAd$$

ist in der Silberverbindung HO durch AgO vertreten. Die Analysen von Laurent gaben daher für die Formel $C_{16}NH_3NH_4, AgO_4$ zu wenig Ag und H, und im sogenannten Isatinsilber zu wenig Ag.

Producte der Reduction des Isatins.

1) *Mit HS*:

$CSC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyS$, *Bisulphisäthyd.* **Wasserfreie Schwefeläthersäure.**

$COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyH$, Isäthyd. Die Formel entspricht Erdmann's Angabe. Wasserfreie Aethersäure.

2) Mit disponirtem H entsteht dieselbe Verbindung.

3) mit HAd:

$CNC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy$, Aether u. + HO Alkohol.

$CNC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy, 2.HO$, Alkohol.

$CO_2 + CCy(CC_2H_3 + C(C_4H)_2)$, Flavindin, Anhydrid der Säure, entsprechend

$CO_2 + CO(C_{12}H_5)$, der Benzoësäure.

$CNC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyH$, Imesatin. Aethersäure, entsprechend dem Isäthyd und Isatin.

Doppelverbindungen, welche auf dieselbe Weise entstehen, wie Imasatin:

$(COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO) +$

$+ (CNC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyH)$, Imasatin = Imesatin + Isatin.

$(COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO) +$
$+ 2(CNC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyH)$, Isatimid = 1 At. Isatin + 2 At. Imesatin.

$2(COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO) +$
$+ (CNC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyH)$, Isatilim = 2 Atome Isatin + 1 Atom Imesatin.

$(COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO) +$
$+ 5(CNC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyH)$, Amisatin = 1 At. Isatin + 5 At. Imesatin + 4 aq.

Als Aethersäure ist das Isatin einbasisch. Wegen des Gliedes CCyO scheint es auch die Rolle eines Aldehydes spielen zu können, indem es schwefligsaure Isatinsalze giebt, welche dann wohl

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO + 2.SO_2, KO, HO$$

sein werden.

Das *Isamamid* würde sein:

$$CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + COCy, \text{ und}$$

die *Isamsäure*

$$CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO +$$
$$+ COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CCyO, HO.$$

Beim Schmelzen mit Kali entsteht aus *Indig* und *Isatin* erst *Anthranilsäure* dann *Anilin* oder *beide zugleich.* Ich werde nur die Gleichungen für die Zersetzung des Indigs anführen. Man hat aus

$$(COC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy) + 5.KO + 5.HO =$$
$$= COC_2H_3 + CO_2 + C(C_4H)_2 + COH + CO_2 + COH, HAd.$$

Aber diese *primitiven* Producte enstehen nicht. $COC_2H_3 + C(C_4H)_2$ der Carboläther bildet im Augenblick des Freiwerdens mit dem ebenfalls gebildeten HAd Anilin, und dieses mit der Kohlensäure im Augenblicke ihrer Entstehung kohlensaures *Carbanilid*, $CONHC_{12}H_5 + CO_2, HO$, d. h. die Anthranilsäure; $C_{12}H_5$, ist nämlich $CC_2H_3 + C(C_4H)_2$ und $H, NHC_{12}H_5 = CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2$ = Anilin.

Die *Anthranilsäure* zerfällt durchs Schmelzen mit Kali oder durch Behandeln mit NO_3 in *Salicylsäure.*

$$(CO(NHC_{12}H_5) + CO_2, HO + NO_3 =$$
$$= (CO_2 + COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2, HO) =$$
$$= COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CO_2, HO \text{ u. N u. NO.}$$

Die *Salicylsäure* ist also die *Carbolätherkohlensäure.* Sie ist wie alle Aethersäuren des Carboläthers mit KO schwierig, leichter bei hoher Temperatur und Druck in die Säure und

den Alkohol zersetzbar. Wie Indig verhält sich Isatin und Isatinsäure.

Durch Salpetersäure wird der Indig von Anfang an in Kohlensäure und Kohlenoxyd und Salicylsäure zersetzt.

$$(COC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy) + 2.NO_5 + 5.HO =$$
$$= (COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CO_2, HO) +$$
$$+ CO_2 + CO, HO, HAd, NO_3 + NO_4.$$

Weil aber immer ein Ueberschuss von NO_5 vorhanden ist, so entsteht aus dem *Cyan Kohlensäure und Kohlenoxyd, oder erst aus der Oxalsäure, und die Salicylsäure geht in Nitrosalicylsäure über.*

C. *Die Reihe der Salicinverbindungen ist ganz dieselbe des Indigs.* Im Indig ist 1 At. O des Saliretins durch Cy, 1 At. H durch O ersetzt, daher derselbe ein *Aetheraldehyd* ist, während das Saliretin ein Aether. Man hat:

1) $CHC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CO$, *Saliretin. Aether.*
2) $COC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CO, HO$, *salicylige Säure. Alkoholaldehyd*, entsprechend dem Indigweiss.
3) $CHC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CO, 2.HO$, *Saligenin. Doppelalkohol.*

Durch Oxydation der Verbindung 3 unter Substitution entsteht 1 und 2; durch Oxydation von 1, 2 und 3 entsteht dieselbe Salicylsäure wie beim Indig, nämlich:

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, CO_2 + CO_2, HO,$$

und zwar nach derselben Ordnung wie dort und wie die Anissäure aus der anisigen.

Man rechnet die Salicylsäure neuerdings zu den zweibasischen *Säuren, namentlich darum, weil sie sich mit einem Aether und dann noch mit MO verbindet, jedes Mal unter Elimination von H, wie in der Methyl- und Aethylsalicylsäure.* Ich habe aber schon bei Anilin bemerkt, dass im Trivineanilin nicht der H des Amides, sondern im Carbür selbst er durch Vine $(CH_2 + CC_2H_3)$ ersetzt sein muss. Diess muss nun auch bei den *Aethersalicylsäuren der Fall sein*, so dass sie etwa ist:

$$COC_2H_3 + C(C_4C_4H_5, C_4H) + CO_2 + CO_2, HO,$$

in dem anderen Glied C_4H kann wahrscheinlich das Atom H ebenfalls so durch C_4H_5 ersetzt werden, worauf die Säure $COC_2H_3 + C(C_4C_4H_5)_2, CO_2 + CO_2, HO$ immer noch 1 Atom

Basis neutralisiren muss, und in dieser Verschiedenheit der Anordnung der Kohlenwasserstoffe liegt auch der Unterschied zwischen der *Methylsalicylsäure und der mit ihr gleich zusammengesetzten Anissäure.*

D. *Endlich gehören zu dieser Art von Verbindungen alle die sogenannten Glykolalkohole. Der einfachste derselben, dessen Verhalten wir schon kennen gelernt haben, ist*

$$CH_2 + CO, HO, \text{ dem auch}$$
$$COC_{12}H_5 + CO, HO \text{ u. s. w.}$$

entsprechen muss, da sein Aldehyd $COC_{12}H_5 + CO$ vorhanden ist. Geschichtete sind z. B.:

1) $CH_2 + CO + CHC_2H_3 + CO, 2.HO$, Propylglykol.
2) $CH_2 + CO + CHC_4H_5 + CO, 2.HO$, Butyralglykol.
3) $CH_2 + CO + CHC_4H_5 + CO, 2.HO$, Amylglykol.

Während die einfachen Glykolalkohole, z. B. $CH_2 + + CO, HO$ einbasisch sind, sind die geschichteten zweibasisch. Das darin enthaltene HO muss also durch 1 oder 2 Atome MO oder 1 und beziehungsweise 2 Atome einer Säure vertreten werden können. Aber offenbar können sich auch wie von anderen Alkoholen Aethersäuren bilden, indem ein Alkohol mit 1 oder 2 Atomen Säure und mit noch 1 oder mehreren Atomen wasserhaltiger Säure verbunden ist.

Bei den geschichteten Alkoholen von der für sie gegebenen Formel ist der Umstand anzumerken, *dass wenn sie blos mit* 1 *Atom einer Säure verbunden sind, sie noch Basis und Säure bleiben; denn in ihnen ist blos* 1 *Atom HO durch die Säure vertreten, das andere Atom kann also noch durch eine Basis oder eine Säure ersetzt werden.*

Was ihre Zersetzungen betrifft, so scheint HO allein nicht auf sie einzuwirken, aber Cl + HO und wohl auch Br + HO zersetzt sie nach folgender Gleichung: z. B. für

$$(CH_2 + CO) + (CHC_2H_3 + CO) + 2.HO + 2Cl + 2.HO =$$
$$= (COH + CO) + (COC_2H_3 + CO) + 2.HCl,$$

es entsteht das Doppelaldehyd.

Durch Oxydation, welche auch hier stattgefunden hat, entstehen also zuvörderst die Doppelaldehyde. Diese zersetzen sich mit wässrigen Basen in die Aldehydsäuren, z. B. bei:

$$(COH + CO) + (COC_2H_3 + CO) + KO, 2.HO =$$
$$= COH + CO_2 + COC_2H_3 + COH, HO =$$
$$= COH + COC_2H_3 + CO_2 + COH, HO = \textit{Milchsäure}.$$

Diese Zersetzung des Propylglykols ist ausgeführt worden, *während der Verfasser diese Abhandlung niederschrieb. Auf dieselbe Weise muss aus jedem solchen Glykolalkohol die entsprechende Aldehydsäure hergestellt werden können.*

Bei den nicht geschichteten einfachen aus den Glykolalkoholen entstandenen Glykolaldehyden ist die Zersetzung wie wir schon gesehen haben, dieselbe, nur entsteht die Aldehydsäure desselben in die Kohlensäurereihe übergegangenen Aldehyds. Z. B. von

$$2(COH + CO) \text{ Glyoxal}$$
$$\text{entsteht } COH + COH, CO_2 + COH, HO,$$
$$\text{von } 2(COC_{12}H_5 + CO) \text{ dem Benzil}$$
$$\text{entsteht } COC_{12}H_5 + COH + CO_2 + COC_{12}H_5, HO,$$

woraus unbestreitbar folgt, dass diese Verbindungen homolog sind.

Durch weitere Oxydation der nun angeführten Glykolalkohole, d. h. der geschichteten oder ihrer Aldehyde, z. B. von $(COH + CO + COC_2H_3 + CO)$,

Aldehyd des Propylglykols,

entsteht jedenfalls entweder

a) $(COC_2H_3 + CO) + CO_2 + CO, HO$, oder

b) $(COH + CO) + CO_2 + COC_2H_3, HO$

eine Glykolaldehydsäure, welche wie die Aldehydsäuren der der Ameisensäure homologen Säuren 6O halten aber 1 Atom H weniger. Es sind hier a) die oxalsauren Glykolaldehydsäuren, entsprechend der Glyoxalsäure

$$COH + CO + CO_2 + COH, HO.$$

Sie müssen die mit der Glyoxalsäure gemeinschaftlichen Eigenschaften besitzen, mit überschüssiger Basis in Oxalsäure und die der Glykolsäure entsprechenden Aldehydsäuren zu zerfallen, sowie es mit der Glyoxalsäure der Fall ist. Durch Behandlung mit wässrigem Kali muss also die Säure a) vom *Pyrolglykol folgendermaassen zersetzt werden:*

$$2(COC_2H_3 + CO + CO_2 + CO, HO) + 3.KO, HO =$$
$$= \underbrace{COC_2H_3 + COH + CO_2 + COC_2H_3, KO}_{\text{essigaldehydsaures Kali.}} + \underbrace{2(CO_2 + CO, KO)}_{\text{oxalsaures Kali.}}$$

Da das Essigsäurealdehyd sich so leicht oxydirt, so wird diese Säure a nicht, sondern von vornherein Essigsäure und Ameisensäure entstehen, indem das Aldehyd den O und die Oxalsäure den H von zersetztem HO aufnimmt. Aus solchen Säuren a werden im Allgemeinen aus 2 Atomen 2 At. Oxalsäure und eine neue Säure durch Einwirkung von Basen entstehen.

Die Säuren b müssen bei der Zersetzung mit überschüssiger Basis Glykolsäure und eine andere Säure geben, denn $2(COH + CO + CO_2 + COC_2H_3, HO) + 3.KO, HO) =$ $= (COH + COH + CO_2 + COH, KO) + 2.CO_2 + COC_2H_3, KO$.

Dass auch diese letztere gefolgerte Proposition kein leerer Traum sein werde, zeigt sich schon daraus, dass die Benzoglykolsäure, $2(COH + CO) + CO_2 + COC_{12}H_5, HO$, *sich so verhält;* in ihr sind aber 2 At. $COH + CO$ mit der Benzoësäure verbunden; sie muss also von einem dreifach geschichteten Glykolalkohol,

$$2(CH_2 + CO + HO)$$
$$CC_{12}H_5 + CO, HO,$$

Durch eine noch weiter fortgesetzte Oxydation der der Glyoxalsäure entsprechenden Säuren a entsteht entweder *ein kohlensaures Glykolaldehyd als zweibasische Säure*, z. B. von

$$COC_2H_3 + CO + CO_2 + CO, HO + O + HO =$$
$$= COC_2H_3 + CO, 2.CO_2, 2.HO,$$

welche sich mit überschüssiger Basis und Wasser nach der Gleichung:

$$2(COC_2H_3 + CO) + 2.CO_2, 2.HO) + 5.KO$$
$$= (COC_2H_3 + COH + CO_2 + COC_2H_3, KO) + 4.KO, CO_2$$

zersetzen wird; *oder es entsteht Kohlensäure und eine der Ameisensäure homologe Säure* nach folgender Gleichung:

$$(COC_2H_3 + CO) + CO_2 + CO, HO + 2O + HO =$$
$$= CO_2 + COC_2H_3.HO + 2.CO_2.$$

Und bei der Oxydation der Säure b z. B. bei

$$COH + CO + CO_2 + COC_2H_3, HO$$

entsteht entweder Oxalsäure neben der vorhandenen Säure, oder Ameisensäure oder Kohlensäure nach folgenden Gleichungen:

1) $(COH + CO) + CO_2 + COC_2H_3, HO + 2O =$
$= (CO_2 + CO, HO) + CO_2 + COC_2H_3, HO.$
2) $COH + CO + CO_2 + COC_2H_3, HO + 2O =$
$= (CO_2 + COH, HO) + CO_2 + COC_2H_3, HO.$
3) $(COH + CO) + CO_2 + COC_2H_3, HO + 3O =$
$= CO_2 + CO_2 + CO_2 + COC_2H_3, HO.$

Die *Benzoglykolsäure giebt jedenfalls beim Kochen* mit NO_5 *Benzoësäure und Oxalsäure.*

Nur der Glykolalkohol und sein Aldehyd $CH_2 + CO, HO$ und $COH + CO$ *kann durch Oxydation ganz in Oxalsäure übergehen,* dagegen muss $COC_{12}H_5 + CO$, *das Benzil, Benzoësäure liefern*, und so müssen sich alle homologen einfachen Glykolalkohole und Aldehyde verhalten.

Die mit Säuren verbundenen Aether dieser Glykole, z. B. a) $CH_2 + CO, CO_2 + COC_2H_3$, und ihre Aethersäuren, z. B. b) $CH_2 + CO, CO_2 + COC_2H_3 + CO_2 + COC_2H_3, HO$ *haben in Beziehung auf ihr Verhalten gegen Basen alles mit den analogen Verbindungen der Alkohole der Ameisensäurereihe gemein, aber durch oxydirende Mittel muss aus*

a) nach und nach entstehen

$$(COH + CO) + CO_2 + COC_2H_3, HO,$$

dann alle die vorhin angeführten Producte, und aus

b) $(COH + CO) + 2(CO_2 + COC_2H_3, HO)$

eine zweibasische Säure u. s. w.; *das übrige leicht einzusehende übergehe ich.*

Sind die geschichteten Glykole nicht von der Art, dass sie ein Glied $CH_2 + CO$ *enthalten, sondern in beiden ist ein H durch ein Supercarbür vertreten,* z. B. in dem unbekannten Glykolalkohol, $CHC_2H_3 + CO + CHC_{12}H_5 + CO, 2.HO$, so entstehen durch Oxydation zuvörderst a) das neue Aldehyd

$$COC_2H_3 + CO + COC_{12}H_5 + CO,$$

welches mit wässrigem Kali wieder analog die Säure,

$$COC_2H_3 + COH + CO_2 + COC_{12}H_5, HO \text{ oder}$$
$$COH + COC_{12}H_5 + CO_2 + COC_2H_3, HO$$

liefern wird. Oder es entstehen durch weitere Oxydation die beiden Säuren bei Gegenwart von HO

$$CO_2 + COC_2H_3, HO \text{ und } CO_2 + COC_{12}H_5, HO.$$

Man kann leicht voraussehen was entstehen wird, wenn diese Alkohole oder vielmehr ihre Aether mit Säuren ver-

bunden sind, und dann an ihnen die Oxydation vollzogen wird.

Wie die Glykolalkohole von der Form, z. B.

$$CHC_4H_5 + CO + C(C_4H)_2 + CO, 2.HO$$

sich verhalten müssen, haben wir bei Anisalkohol und Saligenin gesehen; bei dem Anisalkohol,

$$(CHC_4H_5 + CO) + (C(C_4H)_2 + CO) + 2.HO,$$

sind nur folgende Oxydationen möglich:

$$1)\ (COC_4H_5 + CO + C(C_4H)_2 + CO) + 3.HO.$$

Alkoholaldehyd.

Durch Behandeln mit wässrigem Kali sollte dieses Alkoholaldehyd zerfallen nach der Gleichung:

$$2(COC_4H_5 + CO + C(C_4H)_2 + CO) + HO + KO, HO =$$
$$= COC_4H_5 + COH + CO_2 + COC_4H_5, KO +$$
$$+ 2(C(C_4H)_2 + CO, HO),$$

wovon jedoch nichts bekannt ist, vielmehr erfolgt die Zersetzung auf andere Weise,

$$2)\ COC_4H_5 + C(C_4H)_2, CO_2 + CO_2, HO,$$

wie schon oben angeführt worden.

Mit HCl, HBr werden sich diese, sowohl die einfachen als die geschichteten Glykolalkohole gerade so verbinden, d. h. unter denselben Erscheinungen, wie mit den Alkoholen der substituirten Kohlensäuren. So wird man ohne Zweifel haben:

$$1)\ \text{aus}\ CH_2 + CO, HO + HCl =$$
$$= (CH_2 + CCl) + 2.HO,\ \text{den}\ \textit{Chloräther},$$
$$2)\ \text{aus}\ CH_2 + CO + CHC_2H_3 + CO, 2.HO + 2.HCl =$$
$$= (CH_2 + CCl + CHC_2H_3 + CCl) + 4.HO,$$

d. h. den *Chloräther*, und so werden auch in den Aethersäuren der Glykolalkohole solche Substitutionen erfolgen können.

Offenbar können Cl und Br dieselbe Wirkung hervorbringen wie O. Als Beispiel möge $CH_2 + CO$ dienen. Man hat so

$$CH_2 + CO, HO + 2Cl = CClH + CO + HCl$$

Aus dem *Chloräther* $CH_2 + CCl$ würde man endlich C_2Cl_3 erhalten.

Dass sie diess aber in der That thun, finden wir bei der anisigen Säure. Durch Oxydation entsteht aus ihr [illegible]

Anissäure $COC_4H_5 + C(C_4H)_2, CO_2 + CO_2, HO$, durch Bromirung $COC_4H_5 + C(C_4H)_2, CO_2 + COBr$.

Wie die geschichteten Alkohole = Aldehyde von der Formel der *anisigen Säure* und des *Saligenins* nicht gern Aldehydsäure liefern, wie es angeführt wurde, dass es geschehen könnte, und welche Zersetzungen vielleicht dereinst gelingen werden, so scheinen wiederum die geschichteten Glykolaldehyde von den Formeln:

$$(COH + CO) + (COC_2H_3 + CO) \text{ und}$$
$$(COC_2H_3 + CO) + COC_{12}H_5 + CO$$

nicht gern die Aldehydsäuren

$$COH + COC_2H_3, 2(CO_2, HO)$$
$$COC_2H_3 + COC_{12}H_5, 2(CO_2, HO)$$

zu liefern, und die ihnen entsprechenden Alkohole nicht die der Anissäure entsprechenden Aethersäuren, z. B.:

$$COH + COC_2H_3 + CO_2 + CO_2, HO,$$

von welcher letzteren, der Aetherkohlensäure, freilich bekannt ist, *dass sie sofort in Alkohol und Kohlensäure zerfällt.*

Ohne Zweifel geben die *Glykolalkohole, ihre Aldehyde und Aldehydsäuren eine Reihe von Amiden, Aldehydamiden und Amidsäuren.* Zuvörderst zeigt sich diess an dem ungeschichteten Glykolaldehyd, dem Benzil, gegen Ammoniak. Das Leimsüss ist ein solches Derivat. Das *Leucin* gehört ebenfalls hierher. Es derivirt offenbar von dem *Capronglykol* $CH_2 + CO + CHC_8H_9 + CO, 2.HO$, dessen Aldehyd $COH + CO + COC_8H_9 + CO$, woraus die Säure $CO_2 + COH + COC_8H_9 + COH, HO$ entstehen muss. Das Leucin $(CAd + CC_8H_9) + CO_2 + COH, HO$ verhält sich zu dieser Säure wie das Leimsüss zur Glykolsäure. Es muss durch Oxydation obige Aldehydsäure geben, aber durch weitere Oxydation, wobei $CO_2 + COH, HO$ zerstört wird, giebt es das Aldehyd $COH + COC_8H_9$ = *Valeral*, oder wenn auch dieses oxydirt wird, giebt es *Valeriansäure.* Gegen Basen muss es sich daher wie Leimsüss verhalten, denn es ist demselben homolog.

Es ist noch wenig untersucht, wie H disponirende Körper auf die *Glykolalkohole, Aldehyde* und *ihre Verbindungen einwirken.* Bei dem *Indig*, einem *Aldehyd*, finden wir, dass eine solche Einwirkung statt hat, wodurch er in einen *Al-*

Da aus dem Benzoin, $CO + CC_{12}H_5, HO$, das heisst dem Alkohol der Kohlenoxydreihe der Benzoësäure das Aldehyd des zugehörigen Glykolalkohols hergestellt worden ist, nämlich das Benzil $COC_{12}H_5 + CO$, so würde dieser Weg, wenn dessen Reduction durch disponirten H gelänge, ein Mittel abgeben, aus den Aldehyden der Kohlensäurereihe die Glykolalkohole darzustellen. Der Weg zur Darstellung des Glykolalkols $CH_2 + CO, HO$ ist folgender: die Verbindung $CBr + CC_2H_3 + HBr = C_4H_4Br_2$ zersetzt sich mit essigsaurem Silberoxyd nach folgender Gleichung:

$$CBr + CC_2H_3, HBr + 2(CO_2 + COC_2H_3, AgO =$$
$$= CO + CC_2H_3, HO + 2.CO_2 + COC_2H_3, 2.AgBr.$$

Hier entstand also neben freier Essigsäure und AgBr $CO + CC_2H_3, HO$, entsprechend dem Benzoin. Aber unter den Umständen, wo die vorhergehende Zersetzung statt fand, zersetzt sich $CO + CC_2H_3, HO + 2.HO$ in

$$CH_2 + CO + CH_2 + CO, 2.HO;$$

die Stelle des HO nimmt aber die Essigsäure ein.

Eine solche Zersetzung ist bei allen den Kohlenoxydalkoholen entsprechenden Alkoholen, sie mögen nun wie das Benzoin $CO + CC_{12}H_5$ oder wie vorhin gezeigt entstanden sein, möglich. So wird das Benzoin in höherer Temperatur mit Wasser sich folgendermaassen zersetzen:

$$C_{12}H_5 = (C(C_4H)_2 + CC_2H_3)$$
$$2[CO + C(C(C_4H)_2 + CC_2H_3), HO] + 2.HO =$$
$$= C(C_4H)_2 + CO + CH_2 + CO, 2.HO +$$
$$+ (COH + CC_{12}H_5H, HO),$$

und aus $CBr + CC_4H_5, HBr$, worin $C_4H_5 = (CH_2 + CC_2H_3)$ erst $CO + CC_4H_5, HO$, und daraus

$$CO + C(CH_2 + CC_2H_3), HO + 2.HO =$$
$$= CH_2 + CO + CHC_2H_3 + CO, 2.HO = \text{Propylglykol.}$$

Es eröffnet sich hier ein Feld zu ergiebigen Forschungen. Aus dem Alkohol lässt sich durch Ueberführung in ölbildendes Gas, dieses in $CBr + CC_2H_3, HBr$ u. s. w. der Glykolalkohol herstellen, daraus die Aldehydsäure der Ameisensäure. Durch Ueberführung des Capronaldehyds in die dem Benzoin homologe Verbindung muss sich daraus das Caprylglykol darstellen lassen, aus ihm die der Glykolsäure entsprechende Verbindung, und daraus wahrscheinlich Valeriansäure, so

ss man dadurch die Darstellung der Reihen der um C_2H_2 edrigen Säuren auf diesem Wege erreichen wird, während ırch die Vermittelung der gewöhnlichen Cyanäther die r Ameisensäure homologen Säuren, welche nun C_2H_2 ehr enthalten als der Aether, erhalten werden können.

Das Alanin ist wahrscheinlich:

$$CAd + CC_2H_2 + CO_2 + COH, HO,$$

h. die dem Leimsüss und Leucin entsprechende Verbinıng, daher sie mit NO_3 die der *Glykolsäure homologe Milchure* giebt

2) *Wenn in den Hydrosupercarbüren* 1 *At. H durch ein ıpercarbür ersetzt ist, so entstehen daraus die Glykolalkohole r Art, wie wir sie bereits unter den geschichteten antrafen. ed in ihnen* 2 *At. H durch Supercarbüre ersetzt, wie in* $I + C(C_4H)_2$, so kann nur 1 At. H in ihnen durch O subtuirt werden, z. B. zu $C(C_4H)_2 + CO, HO$, welcher Alkol in dem Saligenin geschichtet enthalten ist, und im Indig s Cyanäther, $C(C_4H)_2 + CCy$.

Die einfachen Glykolalkohole dieser Art können weder dehyde noch Säuren geben, aber es wäre etwa möglich, ss sie durch disponirten H in $COH + C(C_4H)_2$, Aether, und i Gegenwart von HO in den Alkohol übergingen, *welcher, gleich den Alkoholen der Ameisensäure homolog, doch auch kein dehyd und keine Säure geben wird. Ebenso wird das Amid* $Ad + C(C_4H)_2$ *daraus entstehen, und die dazu gehörigen ninsäuren, ferner die Aethersäuren dieses Alkohols, worin die luren doch keine Derivate von ihm selbst sein können.*

3) *Wenn in den Hydrosupercarbüren* $(CH_2 + CH)$ *alle At. H durch Supercarbüre oder Carbide ersetzt sind, wie in* $C_2H_2 + C(C_4H)_2 = C_{12}H_5$, welches Carbid in der Benzoësäure und ihren Derivaten enthalten ist, wo es 1 Atom vertritt, *so entstehen daraus indifferente Kohlenwasserstoffe, elche durch Oxydation ohne Substitution sofort in den Aether n der Form* $COC_2H_3 + C(C_4H)_2$ *oder bei Gegenwart von HO n Alkohol* $COC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO$ *liefern müssen.* Aber gentliche Substitutionsproducte wie von $CH_2 + CH$ giebt nicht. Die durch Chlor, Brom darin hervorgebrachten ıbstitutionen ändern ihren chemischen Werth ebensoenig wie bei $CH_2 + CH$. Geht die Verbindung aber in

$CClC_2H_3 + \dot{C}(C_4H)_2, HCl$ über, so wurde ein Chloräther oder Alkohol gebildet, der den Alkoholen oder Aethern der substituirten Kohlensäuren angehört.

Welche Rolle die Supercarbüre und Carbide, welche den H in dieser Art von Verbindungen ersetzen, bei Einwirkung verschiedener oxydirender, chlorirender Mittel etc. spielen, davon giebt die anisige Säure und ihre zugehörigen Glieder, die Salicin- und Indigreihe ein Beispiel. Salpetersäure bildet aus ihnen bei ihrer vollständigen Zersetzung ebenso *Pikrinsäure*, wie aus dem Alkohol

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO$$

der *Carbolsäure*, und ebenso entsteht *Chloranil daraus bei* Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure zugleich. Aus der Zusammensetzung der Indig- und der Salicinreihe ersieht man leicht, dass die Producte dieselben sein müssen, wie bei der Carbolsäure, und bei der Anissäurereihe findet blos der Unterschied statt, dass C_2H_3 mehr oxydirt werden muss.

Das Aldehyd Chinon $COH + COC_4H$ giebt ebenfalls Chloranil $COH + COC_4Cl$. Obgleich hier nicht der rechte Platz ist, so erlaube ich mir doch über das Supercarbid C_4H anzuführen, dass es namentlich auch in allen *Gerbsäuren* enthalten zu sein scheint; daher ein grosser Theil derselben von ihnen bei der Destillation Kinon liefert, und die Carbolsäure die bei der trocknen Destillation der Hölzer in geringer Menge entsteht, möchte ihren Ursprung davon haben. Sie scheinen entweder das Aldehyd $COH + COC_4H$, oder $CO + COC_4H$, oder $COC_4H + COC_4H$, verbunden mit einer Säure zu enthalten, welche Aldehydsäuren dann noch weiter mit Glykolalkoholen zu Aethersäuren etc. verbunden sein können. Sind sie einbasisch und mit 2 Atomen eines Glykolalkohols verbunden, so sind es keine eigentlichen Säuren mehr, aber das eine Atom Alkohol, das sein HO hierbei behält, giebt der Verbindung noch die Eigenschaft einer Säure und einer Basis. Wegen des Gliedes C_4H giebt:

$COH + COC_4H$, das Chinon,

$CO + CHC_4H, HO$, das Brenzkatechin,

$(CHC_4H + COC_4H), 2(CO_2 + COH, HO)$, die Gallussäure,

$(CC_4H + CC_4H)CO_2 + COH, HO$, die Metagallussäure,
$(CC_4H + CC_4H) + 2(CO_2 + CO, H)HO$, die Pyrogallussäure,
$(COH + COC_4H) + CO_2 + COC_4H, HO$, die Melansäure,
durch Einwirkung von Kali und Luft *moderartige Materien* und *Oxalsäure*, indem sich wahrscheinlich C_4H zu dem Suboxyd C_4O oxydirt, und neben freier Säure eine der Krokonsäure ähnliche entsteht, welche Säure ähnliche Färbungen verräth, wie die, welche bei der Zersetzung der Gallussäure einzutreten pflegen.

Das Verhalten der den H substituirenden Supercarbüre und das der freien oder theilweise durch O substituirten Supercarbüre gegen oxydirende Mittel ist in seinen Resultaten völlig gleich. Denn so giebt die Benzoësäure im benzoësauren Kupferoxyd, die das Glied

$$C_{12}H_5 = CC_2H_3 + C(C_4H)_2$$

enthält durch Reduction, von CuO, also durch Oxydation wirklich wie schon angeführt, den Alkohol

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO,$$

und die Essigsäure giebt so Glykolsäure oder ameisensaures Ameisenaldehyd, weil sie $CH_2 + CH = C_2H_3$ enthält, wovon dieselbe, wie wir gesehen haben, entstehen kann, und ein Derivat ist.

Geht die Carbolsäure $COC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO$ in Nitrocarbolsäure, so hat man daraus:

$$CO + (CO + CH_2) + C(C_4H)_2, NO_3, HO =$$
$$= (CH_2 + CONO_3 + C(C_4H)_2 + CO, HO),$$ *Nitrocarbolsäure*,

d. h. einen *Doppelglykolalkohol*, $CH_2 + CO + C(C_4H)_2, 2.HO$, *aber dessen eines Atom HO ist durch NO_3 ersetzt; vermöge des anderen Atomes HO ist die Verbindung eine Säure, und wahrscheinlich auch eine Basis.*

So ist weiter die Binitrocarbolsäure

$$= COH + CONO_3, HO + C(C_4H)_2 + CO, NO_3,$$

der Aldehydalkohol desselben Glykolalkohols. Der Alkohol ist mit NO_3 neutralisirt, und das Aldehyd ist mit NO_3, HO eine Aldehydsäure, und deswegen ist die Verbindung eine Säure.

Die Trinitrocarbolsäure oder Pikrinsäure ist

$$((CO_2 + CO) + NO_3) + (C(C_4H)_2 + CO, NO_3) + NO_3, HO,$$

d. h. *eine neutrale und eine saure Verbindung.*

Durch die Nitrirung der Benzoësäure erhält man erst aus ihr nach der Gleichung:

$$CO_2 + CO(CC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO) + NO_5 =$$
$$= CO_2 + CO + COC_2H_3 + C(C_4H)_2 + NO_4, HO + O =$$
$$= (COC_2H_3 + C(C_4H)_2, NO_3 + CO_2 + CO, HO) + O,$$

welches O anderweitig verwendet wird.

Diess ist eine *Aethersäure*, die *Nitrobenzoësäure*, $C_{14}H_5O_5$ nicht $C_{14}H_6O_8$, und die Analysen stimmen keineswegs zu ersterer Formel besser. Durch weingeistiges Hydrothion-ammoniak entsteht aus ihr nach folgender Gleichung die sogenannte *Benzaminsäure*.

$$(COC_2H_3 + C(C_4H)_2, NO_3 + CO_2 + CO, HO) + (6.HS, HAd) =$$
$$= (CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2 + CO_2 + CO, HO) + 4.HO, 6S, 5.HAd$$

Benzaminsäure.

Nach diesen Folgerungen ist die Benzaminsäure aber nichts anderes als oxalsaures Anilin, und der Kürze wegen bitte ich, nur in Gmelin's Handbuche das Verhalten der Benzaminsäure und des oxalsauren Anilins nachzuschlagen, und man wird finden, und Versuche werden zeigen, dass beide identisch sind. Im oxalsauren Anilin kann HO durch MO ersetzt werden, auch muss es mit SO_3, HO Doppelsalze von der Formel:

$$(CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2, 2(SO_3, HO) +$$
$$+ CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2, 2(SO_2 + CO, HO) + 4\ aq.$$

bilden, d. h. die sogenannte *schwefelsaure Benzaminsäure*, $CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2, CO_2 + CO, HO, SO_3, HO + 2\ aq.$, aber mit Ammoniak kann es keine Verbindung geben.

Die *Binitrobenzoësäure* entsteht durch Oxydation von C_2H_3 in dem Supercarbür, und ist

$$COH + CO(NO_2 + CO_2)HO + C(C_4H)_2 + CO(NO_2 + CO_2),$$

d. h. eine *Glykolaldehydsäure mit neutralem Glykoläther derselben Säure. Die Säure ist $CO_2 + NO_2, HO$, die Stickoxydkohlensäure, sie muss mit Basen als eine einbasische Säure existiren*, wie die Säure $NO_2 + SO_2, HO$. *Diese Säure ist auch eine viel schwächere als die Nitrobenzoësäure.*

Die *Trinitrobenzoësäure würde sein:*

$$C(C_4H)_2 + CO(CO_2 + NO_2) + (CO_2 + NO_2), HO +$$
$$+ (CO_2 + CO) + NO_3,$$

eine neutrale Verbindung + dem sauren Glykoläther.

Es scheint unthunlich, die Verbindung $CO_2 + CO, NO_3$ zusammenzustellen, aber wie es $NO_2 + SO_2$ giebt, mag es auch $CO_2 + CO, NO_3$ geben, und es giebt selbst eine Ver-

bindung von zweifach-schwefelsaurem Ammoniak mit Oxalsäure, während freie Oxalsäure durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird.

Bei der Bildung der Oxybenzoësäure aus Benzaminsäure geht die Oxydation so vor sich wie bei Bildung der Binitrobenzoësäure, so dass entsteht:

$$(CH_2 + CO + CO_2 + CO) + C(C_4H)_2 + CO, HO,$$

in welcher zwei Glykolalkohole, der eine mit Oxalsäure, der andere mit HO verbunden ist. Sie ist daher nicht $C_{14}H_6O_6$, sondern $C_{14}H_5, O_6$, weswegen auch das Bleisalz gab statt 46,38 46,87, während meine Formel 46,99 PbO erfordert.

Es erhellt hier, wie es mit den Nitroverbindungen und mit den geschichteten Glykolalkoholen sich verhält, wenn nur einer derselben mit einer Säure verbunden ist, oder der eine derselben neutralisirt, der andere mit einer Säure in eine Aldehydsäure übergegangen ist. Es muss auch noch der Fall existiren, wo der Alkohol in eine Aethersäure, und das Aldehyd mit mehreren Atomen einer Säure in eine mehrbasische Säure übergegangen ist, und der Alkohol und das Aldehyd können mit zwei verschiedenen Säuren verbunden sein, und doch geschichtet bleiben. Auch kann jeder *Alkohol* mit einer *anderen Säure zu einer Aethersäure*, und so auch zu einer *Aldehydsäure oxydirt sein*, wenn nämlich beide *Aldehyde bilden können.*

Endlich sei mir noch erlaubt, hier vorauszusehen, dass wie $C_4H_4Br_2$ mit essigsaurem Silberoxyd *essigsaures Glykol giebt*, es mit HCy, KCy wahrscheinlich Cyanglykol, $CH_2 + CCy$, geben wird. Dieses wird sich vielleicht mit KO, 3.HO in $CH_2 + CAd + CO_2 + COH, KO$ zersetzen, aber durch Oxydation erhält man vielleicht $CO_2 + CCy, HO$, und wenn dieses der Fall wäre, so hätte man die Bildung der *Cyanoxalsäure*, $CO_2 + CCy, HO$, *erreicht, welche es geben muss.*

Man sehe meine Abhandlungen über Stickstoffverbindungen, die Harnsäure etc.

Anmerkung.

Es ist die Aehnlichkeit zwischen dem *einfachen Glykolalkohol* $CH_2 + CH$ und seinem Derivate $CO_2 + CO, HO$ und den Oxyden Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Co_2O_3 nicht zu ver

kennen. Sie sind offenbar $AlO_2 + AlO$, $FeO_2 + FeO$, $CrO_2 + CrO$, $CoO_2 + CoO$. Bei Blei ist PbO_2 und PbO für sich bekannt. Ihre Hydrate sind z. B. für Eisen $FeO_2, 2.HO + FeO, HO$, welches HO in den Salzen durch die Säure vertreten wird. Auch die krystallisirte Oxalsäure ist $CO_2 + CO, 3.HO$. Bei $AlO_2 + AlO, 3.HO$ zeigt es sich, dass dieses HO wie in der Oxalsäure durch Basen vertreten werden kann. Das schwefelsaure Titanoxydkali von Warren, Liebig's Jahresber. 1857, p. 175, $TiO_2 + KO + 3.SO_3$, ist eine hierhergehörige Verbindung, ähnlich $CO_2 + CCy, HO$; RO_2 in diesen Basen sättigt auch 2 At. Basis, daher die Verbindungen:

$$R_2O_3 + RO = RO_2 + 2.RO, \text{ z. B.:}$$
$$Fe_2O_3 + FeO = FeO_2 + 2.FeO,$$
$$Al_2O_3 + ZnO = AlO_2 + AlO, ZnO,$$

welche deswegen so schwer zersetzbar und löslich sind. Es sind neutrale Verbindungen. Auf diesem Umstande beruht wohl das verschiedene Verhalten, z. B. des Eisenoxyds. Das Oxyd $Fe_2O_3, 3.HO = FeO_2, 2.HO + FeO, HO$ ist äusserst leicht löslich. $Fe_2O_3, 2.HO = FeO_2, HO + FeO, HO$ ist in stärkeren Säuren leicht löslich; aber $Fe_2O_3, HO = FeO_2 + + FeO, HO$, wo HO die Stelle nicht des Hydratwassers, sondern eines Oxyds vertritt, ist so schwer löslich, wie $FeO_2 + FeO, FeO$. Wahrscheinlich verhält sich

$$FeO_2 + FeO, HO \text{ und } AlO_2 + AlO, HO$$

wie eine Säure, so dass mit Basen $FeO_2 + FeO, MO$ die oben angeführten Verbindungen entstehen.

Dass $Al_2O_3 = AlO_2 + MO$ im Mineralreiche die Stelle von SO_2 wird vertreten können, ergiebt sich daraus, dass

$$SO_2 + 2.MO + + AlO_2 + AlO, MO, \text{ und}$$
$$SO_2 + MO + + AlO_2 + AlO$$

etwa isomorph sein können wie $TiO_2 + KO, 3.SO_3$ und $AlO_2 + MO, 3.SO_3$ und wie TiO_2 im Titaneisen, wo $TiO_2 + 2.FeO + FeO_2 + 2.FeO$ isomorph mit $FeO_2 + 2.FO$ sind. Auch die oxalsauren Salze haben nach meiner Schreibart diese Formel: $CO_2 + CO, MO$.

(Fortsetzung folgt.)

XX.
Notizen.

1) Einwirkung des Chlorjods auf einige organische Verbindungen.

Wenn Leuchtgas durch geschmolzenes Chlorjod geleitet wird, so findet nach Geuther (Ann. der Chem. und Pharm. CXXIII, 123) Abscheidung von Jod und Bildung von Elaylchlorür (Chloräthylen) statt: $C_4H_4 + 2.JCl = C_4H_4Cl_2 + J_2$. Hier wirkt also das Chlorjod wie freies Chlor.

Grubengas ist ohne Einwirkung auf Chlorjod.

Benzin zersetzt sich mit Chlorjod unter heftiger Wärmeentwickelung und Abscheidung von viel Jod. Das dabei entstehende mit Natronlauge gewaschene farblose Oel färbt sich an der Luft violett und zersetzt sich beim Destilliren in jodhaltige und krystallinische chlorhaltige Producte, von denen die letzteren bei weitem die ersteren an Menge übertreffen.

Aethylenjodür und Chlorjod zersetzen sich unter heftiger Wärmeentwickelung und das Product ist Aethylenchlorid, $C_4H_4J_2 + 2.JCl = C_4H_4Cl_2 + 4J$.

Aehnliche heftige Einwirkung zeigen Jodäthyl und Chlorjod. Condensirt man das hierbei auftretende Gas durch Kältemischung, so siedet dasselbe nachher bei $+18^0$ und brennt mit grüngesäumter Flamme. Es ist demnach Chloräthyl. Die Zersetzung geschieht also: $C_4H_5J + JCl = C_4H_5Cl + 2J$.

---

2) Bereitung der Jodide der Alkali- und Erdmetalle.

Man kann auf bequeme und vortheilhafte Weise nach J. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXI, 222) diese Jodide darstellen, wenn amorpher (oder auch gewöhnlicher) Phosphor mit der 40fachen Menge warmen Wassers übergossen und dann allmählich mit der 20fachen Menge Jod verrieben wird. Die farblos gewordene und von dem et-

waigen Phosphorrückstand abgegossene Lösung, welche mit ein wenig Jod (um die Bildung der phosphorigen Säure zu vermeiden) vermischt werden mag, wird nun in zwei Theile getheilt, wovon der eine mit kohlensaurem Baryt oder Kalkmilch neutralisirt und dann mit dem zweiten vermischt wird, um aus dieser Lösung das Jodid eines Alkalimetalls zu erhalten. Zu diesem Zweck wird sie dann entweder mit kohlensaurem Lithion oder kohlensaurem Kali oder Natron neutralisirt. Die in der baryt- oder kalkhaltigen Lösung vorhandene Phosphorsäure wird bei dieser Absättigung vollständig an Baryt gebunden und nebst dem kohlensauren Baryt niedergeschlagen. Die Bereitung des Jodkaliums nach diesem Verfahren hat Mich. Pettenkofer (ib. p. 225) mit folgendem Resultat ausgeführt: 1 Unze Phosphor mit 36 Unzen heissen Wassers übergossen wurde mit 13½ Unzen Jod behandelt, die Lösung mit einer aus 8 Unzen Aetzkalk bereiteten Kalkmich schwach alkalisch gemacht, colirt und ausgewaschen und die Colatur mit einer heissen Lösung von 9 Unzen schwefelsauren Kalis in 48 Unzen Wasser vermengt. Nach sechsstündigem Stehen colirte man, wusch ein wenig und presste aus, dampfte die Colatur ein bis auf 1 Liter und fällte den noch gelösten schwefelsauren Kalk mit einer Lösung reinen kohlensauren Kalis (*Sal Tartari*).

Das Filtrat lieferte bei der Krystallisation 13 Unzen trocknes und die Mutterlauge zur Trockne gebracht noch 3½ Unzen völlig reines pulvriges Jodkalium.

---

3) Phipson's Quadroxalat des Eisenoxyduls.

Die höchst unwahrscheinliche Existenz eines wasserfreien vierfach-oxalsauren Eisenoxyduls (s. dies. Journ. LXXXII, 247), ganz besonders nach der von Phipson angegebenen Darstellungsmethode, welche aus $\dot{F}e\ddot{\overline{S}}$ und $4.\dot{N}H_4\ddot{\overline{C}}$ das Freiwerden von $3.\dot{N}H_4$ involviren würde, hat H. Croft (*Chem. News No.* 106. *p.* 309) zu einer scharfen Kritik und einer wiederholten Analyse des mit Ueberschuss von Oxalsäure bereiteten Präparats veranlasst.

Das Resultat davon war, was schon durch die Analysen vieler früherer Forscher hinreichend festgestellt, dass es aus nichts als neutralem Eisenoxyduloxalat mit 2 At. Wasser besteht. Der Eisenoxydulgehalt betrug in Proben von verschiedener Darstellungsweise im Mittel 39 p.C., die Rechnung verlangt 40 p.C.

Wenn nun Phipson bei seinen Analysen 19,44 p.C. Eisenoxydul fand, so lässt sich wohl eine Vermuthung aufstellen, wie er zu diesem Resultat kam. Hat er die Oxalsäure nicht direct bestimmt — was wahrscheinlich ist — sondern aus dem Glührückstand, dem Eisenoxyd, das Oxydul berechnet, so hat er wahrscheinlich den curiosen Fehler gemacht, für 1 At. $\dddot{F}e$ nur 1 At. $\dot{F}e$ zu berechnen. Verdoppelt man daher die von ihm gefundene Zahl, so ergiebt sich 38,88, was mit der berechneten Menge nahezu und sehr wohl mit den von Croft, Rammelsberg und anderen Analytikern erhaltenen Zahlenwerthen übereinstimmt.

---

4) Oxychlorür des Mangans.

Ein auffallend zusammengesetztes Manganoxychlorür hat Péan de St. Gilles (*Compt. rend. t. LV, p.* 329) durch Erhitzen von Manganchlorür mit Natronsalpeter bis 280° erhalten. Bei 220° entwickelten sich viel rothe Gase, die erst nach 10stündigem Erhitzen aufhörten. Der mit Wasser vollständig ausgewaschene Rückstand, ein schwarzes Pulver vom Aussehen des Mangansuperoxyds, enthielt Chlor, Mangan und Sauerstoff und zwar in 100 Th.:

		Aequiv.
Mangan	63,8	7
Chlor	11,3	1
Sauerstoff	23,5	9
Wasser	0,9	

Die Analyse bestimmte das bei Auflösen der Substanz in Salzsäure frei werdende Chlor nach Gay-Lussac, ferner den ganzen Mangangehalt, endlich in einer mit schwefliger Säure bereiteten Lösung den Chlorgehalt als

Chlorsilber. Daraus lässt sich die Formel $\overset{...}{Mn}_3$, MnCl berechnen, die in 100 Th. verlangt:

Mn	64,2
Cl	11,8
O	24,0

Der Verf. ist der Ansicht, dass hier vielleicht eine Verbindung in bestimmten Proportionen nicht vorliege, sondern dass man wahrscheinlich vielerlei Gemenge zwischen Manganchlorür und Oxyd, vielleicht auch je nach der Temperatur bei der Bereitung mit anderen Oxydationsstufen des Mangans werde darstellen können. [Was macht denn das Manganchlorür in solchen Gemengen unlöslich in Wasser? D. Red.]

---

5) Bildung des Acetylen-Kupfers in kupfernen Gasleitungsröhren.

Der Todesfall mehrerer Arbeiter in Philadelphia, welcher durch eine bei der Reinigung des Innern von kupfernen Gasleitungsröhren entstehende Explosion herbeigeführt wurde, hat Crova (*Compt. rend. t. LV, p.* 435) zu Versuchen über die Natur der explosiven Substanz veranlasst.

Es war von vornherein kein anderer Verdacht vorhanden, als dass die von Böttger entdeckte Verbindung des Kohlenwasserstoffs C_4H_2 mit Kupfer die Ursache der Explosion gewesen sein könne, und es galt nun die experimentelle Entscheidung, ob jener Kohlenwasserstoff auch direct sich mit dem Kupfer verbinde, was bisher noch nicht bekannt war.

Der Verf. liess feuchtes Acetylen, mit Luft gemischt, durch ein Glasrohr streichen, in welchem glänzende Kupferdrehspähne sich befanden. Sehr bald verlor das Kupfer seinen Glanz, wurde irisirend und schliesslich schwarz.

Durch Wasserstoff reducirtes Kupfer wurde in zwei Kolben vertheilt, deren jeder ein Gemisch gleicher Volumina Acetylengas und Luft enthielt. In den einen Kolben wurde ausserdem ein Tropfen Ammoniakflüssigkeit gegossen. Nach zwei Tagen wurden die Kolben unter Wasser geöffnet

und das Wasser füllte sofort nahezu die Hälfte der Kolben aus, anscheinend in dem Ammoniak haltenden etwas mehr als im andern.

Das schwarz gewordene Kupfer wurde gewaschen und getrocknet. Es entwickelte mit Salzsäure Acetylengas und gab auf einer erhitzten Metallplatte eine heftigere Explosion als das reine Acetylenkupfer.

Aus diesen Versuchen erhellt demnach die Möglichkeit der Entstehung des Kupferacetylens in kupfernen Gasleitungsröhren, die lange Zeit — wie die in Philadelphia — im Dienste gewesen.

---

6) Producte der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Kupfer.

Bekanntlich entstehen bei der Berührung von Kupfer, Luft und Ammoniak salpetrigsaures Ammoniak, welches mit Kupferoxyd in die blaue Lösung geht, und ein olivengrüner, brauner oder gelber Rückstand von Kupfer und den beiden Oxyden desselben. Die blaue Lösung giebt kein homogenes Product, wenn sie selbst bei gewöhnlicher Temperatur verdampft wird. Erhitzt man sie zum Kochen, so fällt schwarzes Kupferoxyd und es bleibt salpetrigsaures Ammoniak gelöst.

Wenn nach Péligot (*Compt. rend. t. LIII, p. 200*) der durch Verdampfen der blauen Flüssigkeit im Wasserbade erhaltene Rückstand mit einer alkoholischen Ammoniaklösung ausgekocht wird, so scheiden sich im erkaltenden Filtrat blauviolette Prismen, $\acute{\mathrm{C}}\mathrm{u}\overline{\overline{\mathrm{N}}} + \mathrm{NH_3} + 2\acute{\mathrm{H}}$, aus, und auf dem Filter bleibt Kupferoxyd. Dieses Salz wird bei 100° grün, verliert allmählich sein Wasser und Ammoniak und hinterlässt wasserfreies salpetrigsaures Kupferoxyd. In Papier gewickelt explodirt es, wenn es auf einem Amboss mit einem Hammer geschlagen wird. In wenig Wasser löst es sich unter beträchtlicher [illegible]wicklung, etwas Ammoniak wird frei, und bei [illegible]

Verdunstung scheidet sich ein grünes basisches Salz ab, $\dot{C}u_3\dddot{N}, NH_3, \dot{H}$.

Wird eines dieser genannten ammoniakalischen Salze oder auch die durch Berührung von Kupfer mit Luft und Ammoniak entstandene blaue Flüssigkeit mit sehr viel Wasser behandelt, so scheidet sich schön türkisblaues Kupferoxydhydrat aus, welches nur eine Spur Ammoniak enthält.

Dieses Product verhält sich ganz anders, als von dem auf gewöhnliche Weise dargestellten bekannt ist. Es verträgt 100° und die Einwirkung des siedenden Wassers, ohne sich zu schwärzen. Es ist krystallinisch und von so schöner Farbe, dass es in der Malerei und Färberei wohl Anwendung finden wird, da man es auch auf andere billigere Weise darstellen kann. Es bildet sich nämlich auch, wenn irgend ein Kupferoxydsalz mit ein wenig Ammoniak in sehr viel Wasser gelöst und mit fixem Alkali gefällt wird, auch wenn eine schwach ammoniakalische Lösung salpetersauren Kupferoxyds mit viel Wasser versetzt wird.

Concentrirte Ammoniakflüssigkeit löst von diesem Kupferoxydhydrat 7—8 p.C., und diese Lösung ist das beste Lösungsmittel für Cellulose, auch scheint nur sie das Wirksame zu sein in den aus anderen Kupferoxydsalzen dargestellten ammoniakalischen Flüssigkeiten. Denn wenn man z. B. salpetrigsaures Kupferoxyd und Ammoniak mit Cellulose in Berührung bringt, so wird diese weder aufquellen noch sich lösen.

---

7) Analyse des Esmarkits.

Das von A. Erdmann beschriebene Mineral von Bräkke bei Brevig (Norwegen), welches er *Esmarkit* genannt hat, ist bisher als ein durch Verwitterung veränderter Cordierit betrachtet worden. Es scheint aber unter dem Namen Esmarkit noch ein anderes Mineral umzulaufen, welches das Ansehen des Wernerits (Skapoliths) besitzt. Dufrénoy beschreibt in seinem *Traité etc.* ein solches, von Es-

mark eigenhändig an Adam gegebenes, welches zwei auf einander rechtwinklige Spaltungsrichtungen besitzt.

Ein dem letzteren ganz gleichendes Mineral hat Daubrée von seiner norwegischen Reise unter dem Namen Esmarkit mitgebracht. Es rührt ebenfalls von Esmark selbst her. Jüngst hat nun Pisani (*Compt. rend. t. LV, p.* 450) eine Probe Esmarkit mit allen Eigenschaften des von Daubrée mitgebrachten analysirt und dadurch die Ueberzeugung gewonnen, dass dieses Mineral nichts anderes als Wernerit sei.

Seine Farbe ist weissgrünlich, Spec. Gew. = 2,[illegible], Härte = 6. Vor dem Löthrohr schmilzt es unter Aufbrausen zu einem weissen Glas. Im Kolben giebt es Spuren Wassers. Von Chlorwasserstoffsäure theilweis angreifbar.

Zusammensetzung in 100 Th.:

		Sauerstoff.	
$\dddot{Si}$	48,38	26,01	
$\bar{\dddot{Al}}$	32,65	15,21	
$\bar{\dddot{Fe}}$	0,87	0,26	
$\dot{Ca}$	13,32	3,80	5,02
$\dot{Mg}$	1,15	0,46	
$\dot{Na}$	2,59	0,66	
$\dot{K}$	0,63	0,10	
$\dot{H}$	1,30		
	101,29		

Da der Name Esmarkit früher auch [illegible] Datolith angewendet worden, so schlägt Pisani [illegible] Verwirrung zu vermeiden, ihn ganz und [illegible]

8) Ueber die Phtal[illegible]

Die nahen Beziehungen dieser [illegible] welche schon Laurent durch [illegible] Benzin nachgewiesen, hat L. Dusart [illegible] *p.* 448) noch auf eine andere Art [illegible]

Die Vermuthung, dass die Entstehung des Benzins bei Destillation der Phtalsäure mit Kalk in zwei Phasen vor sich gehe, deren erste in der Bildung von Benzoësäure bestehe: $C_{16}H_6O_8 - C_2O_4 = C_{14}H_6O_4$, hat sich durch das Experimeut nicht bestätigen lassen, bei so vorsichtig geleiteter Temperatur man auch operirte.

Dagegen gelang es, Bittermandelöl, wenn auch nur in sehr geringer Menge zu erhalten, indem man 1 Th. phtalsaures und 4 Th. oxalsaures Natron mit 4 Th. gelöschtem Kalk der trocknen Destillation unterwarf. Das Destillat bestand aus Benzin, einem unbekannten öligen Körper und ein wenig Bittermandelöl. Letzteres wurde durch wässrige Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron ausgezogen, wieder abgeschieden und verwandelte sich an der Luft in Benzoësäure, welche mit wasserfreiem Zinnoxydul erhitzt Benzin und Bittermandelöl lieferte.

Die letztere Reaction, beruhend auf der Abgabe von 2 At. Sauerstoff Seitens der Benzoësäure an Zinnoxydul, ist eine so empfindliche, dass sie der Verf. für den Nachweis kleiner Mengen Benzoësäure empfiehlt.

9) Ueber die Nitrification.

Die Ideen über die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks aus dem Stickstoff der Luft und dem Wasser, welche Schönbein (s. dies. Journ. LXXXVI, 131) entwickelt und in einem Brief an Faraday (Philos. Magaz. Juni 1862) als überraschend und neu bezeichnet hat, werden von St. Hunt (*Compt. rend. t. LV, p.* 460) nicht also angesehen. Der Verf. bemerkt, dass er schon im März 1861 in dem Canadian Journal von Toronto dieselbe Theorie der Nitrification aufgestellt habe. Uebrigens halte er nicht sowohl die Verdampfung für die Ursache der Nitrification, als vielmehr die etwas höhere Temperatur bei der Anwesenheit des Wassers.

cundären Producten eine verhältnissmässig geringe Menge der öligen Verbindung $C_4H_2Br_2$, die sich noch weiter vermindert, da diese Substanz eine ausserordentliche Neigung besitzt, eine ähnliche Molekularumwandlung zu erleiden, wie das zweifach-gechlorte Aethylen nach Regnault's und das einfach-gebromte Aethylen nach Hofmann's Untersuchungen. Da das zweifach-gebromte Aethylen vor Kurzem Gegenstand einer genaueren Untersuchung von Sawitsch geworden ist, hat der Verf. selbst diesen Körper nicht genauer untersucht, sondern ihn gleich durch erneuerte Wirkung von Brom in das

Zweifach-gebromte Aethylenbibromid

verwandelt. Brom greift das zweifach-gebromte Aethylen sehr energisch an, es wird Wärme entwickelt und das Brom verschwindet. Als das Brom nicht mehr aufgenommen wurde, behandelte man die orangegelbe Flüssigkeit mit einer schwachen Kalilösung, wusch mit Wasser und destillirte schliesslich vorsichtig. Sie siedet bei ungefähr 200° C., aber nicht ohne theilweise Zersetzung, indem weisse bromwasserstoffhaltige Dämpfe ausgestossen werden, welche die Augen fortwährend sehr empfindlich angreifen.

Die Bromverbindung ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether; einer Kältemischung ausgesetzt, erstarrt sie zu einer weissen krystallinischen Masse. Da es unmöglich war, diese Substanz für die Analyse durch Destillation zu reinigen, wurde ein Strom von vollkommen trocknem Kohlensäuregas durch die in einem Wasserbade auf ungefähr 75° C. erwärmte Flüssigkeit geleitet. Nach einiger Zeit nahm sie eine hellere Farbe an und gab keine Bromwasserstoffsäure mehr ab.

0,470 Grm. Substanz, mit Kalkerde geglüht, gab 1,016 Grm. Bromsilber. Die Formel $C_4H_2Br_4$ erfordert folgende Werthe*):

---

*) H = 1; O = 16; C = 12; Br = 80.

Theorie.			Experiment.
C_4	= 24		
H_2	= 2		
Br_4	= 320	92,40	91,97
	346		

Dreifach-gebromtes Aethylen. Das vorher beschriebene Dibromid wird durch eine alkoholische Kalilösung kräftig angegriffen:

$$C_4H_2Br_4 + KHO_2 = C_4HBr_3 + KBr + H_2O_2.$$

Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung sondert das dreifach-gebromte Aethylen als eine ölige Substanz ab, die bei 130° C. siedet und durch Digestion über Chlorcalcium und folgende vorsichtige Destillation hinreichend rein für die Analyse erhalten werden kann.

0,342 Substanz, mit Kalkerde geglüht, lieferte 0,726 Bromsilber. Die Formel C_4HBr_3 erfordert:

Theorie.			Experiment.
C_2	24		
H	1		
Br_3	240	90,56	90,32
	265		

Das dreifach-gebromte Aethylen giebt, wie das andere Substitutionsproduct des Aethylens, einen isomeren festen Körper, leicht löslich in Alkohol und Aether, woraus er in farblosen Tafeln krystallisirt. Beim langsamen Verdunsten einer Lösung der öligen Modification in Alkohol oder Aether wird der krystallinische feste Körper gleichfalls erhalten.

Dreifach-gebromtes Aethylenbibromid. Um diese Verbindung zu gewinnen, wurde dreifach-gebromtes Aethylen in eine Retorte gebracht und vorsichtig in eine Brom enthaltende Vorlage überdestillirt. Unter beträchtlicher Wärmeentwicklung fand Verbindung statt. Die so dargestellte orangegelbe Flüssigkeit wurde zuerst mit schwacher Kalilauge und zuletzt mit Wasser gewaschen. So gereinigt [illegible] stellt diese Bromverbindung ein gelblichrothes Oel dar, [illegible] lich in Alkohol und Aether, und in einer Kälte [illegible] erstarrend. Es ist zwar nicht gelungen, diese hin[illegible] reichend rein für die Analyse darzustellen; aber [illegible] kann man hinlänglich an ihrer leichten [illegible]

vierfach-gebromtes Aethylen oder *Bromkohlenstoff* durch eine alkoholische Kalilösung erkennen. Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung bewirkt, dass diese Verbindung als eine ölige Flüssigkeit sich absondert, welche, wenn sie langsam durch freiwilliges Verdunsten aus ihrer alkoholischen oder ätherischen Lösung sich abscheidet, schöne krystallinische Tafeln von angenehmen aromatischem Geruch und brennendem Geschmack bildet; ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren macht die Substanz vollkommen rein. Sie ist leichter als Wasser, schmilzt bei 50° C., sublimirt bei höherer Temperatur und wird durch Mineralsäuren nicht angegriffen. Diese Eigenschaften identificiren diese Verbindung mit dem Bromkohlenstoff, welchen Löwig durch Einwirkung von Brom auf Alkohol und auf Aether gewann. Zur Analyse wurde sie über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet und lieferte folgende Resultate:

0,315 Grm. Substanz, verbrannt mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd, gaben 0,078 Kohlensäure.

0,175 Grm. Substanz, mit Kalkerde geglüht, gaben 0,330 Grm. Bromsilber.

Die Formel C_4Br_4 fordert folgende Werthe:

	Theorie.		Experiment.
C_4	24	6,98	6,69
Br_4	320	93,02	92,57
	344		

Der Bromkohlenstoff entsteht durch die Wirkung einer alkoholischen Lösung von Kali auf das vierfach-gebromte Aethylenbibromid nach folgender Gleichung:

$$C_4HBr_5 + KHO_2 = C_4Br_4 + KBr + H_2O_2.$$

XXII.

'eber die Zusammensetzung der wässrigen Säuren von constantem Siedepunkt.

In einer früheren Mittheilung (*Quart. Journ. of the* *em. Soc. XIII*) hatte H. E. Roscoe gezeigt, dass die uren Flüssigkeiten von constanter Zusammnsetzung, die an durch Destillation wässriger Säuren von sehr verschiener Stärke unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck winnt, nicht als bestimmte chemische Verbindungen von ure und Wasser angesehen werden können, weil erstens 'e Constituenten, mit einer zufälligen Ausnahme, nicht in ıfachen atomistischen Verhältnissen darin enthalten sind; d zweitens, weil diese sauren Flüssigkeiten eine allmähhe Veränderung in ihrer Zusammensetzung erleiden, wenn einer allmählichen Veränderung der physikalischen Beıgungen, z. B. einem Wechsel der Siedetemperatur, aussetzt werden.

Der Verf. bewies, dass bei der Destillation wässriger hwefel-, Salpeter-, Salz-, Jodwasserstoff- und Fluorwasserffsäure von verschiedener Stärke bei verschiedenen Temraturen, für jede Temperatur jede Säure eine besondere nstante Zusammensetzung verlangt und einen bestimmten edepunkt erreicht; und schloss, dass in diesen Fällen die sultirende Zusammensetzung viel mehr durch physikalische, s durch chemische Anziehungskräfte bestimmt wird. Seitm wies der Verf. ebenso nach, dass wässrige Ueberchlorure (s. dies. Journ. LXXXVII, 111) sich bei der Destlation in analoger Weise verhält. Diesen Resultaten fügt jetzt (*Journ. of the Chem. Soc. XV*, 270) eine Beschreibung nzu, wie sich wässrige Ameisen- und Essigsäure bei der estillation verhalten.

1) *Ameisensäure.*

Nach Liebig erhält man eine wässrige Ameisensäure, lche 1 Atom Wasser (H_2O) auf 2 Atome wirklicher Säure H_2O_2) enthält und bei der bestimmten Temperatur von

106° C. siedet, wenn man 18 Th. ameisensaures Bleioxyd mit 6 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser destillirt: der Siedepunkt der wirklichen Säure ist nach demselben bei 98,5° C. Um weitere Klarheit über die Zusammensetzung dieser wässrigen Säure von constantem Siedepunkt zu erlangen, wurde durch Zersetzung ameisensauren Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff und Rectification über einem Ueberschuss des trocknen Bleisalzes reine eisähnliche Ameisensäure dargestellt. Der Siedepunkt der so bereiteten Säure wurde nach Kopp's Methode zu 101,1° C. unter 758 Mm. Quecksilberdruck gefunden. (Kopp fand 105,3° C. unter 760 Mm. Druck.) Die ersten Antheile des Destillats wurden fest gemacht und nachdem ⅓ der eisähnlichen Säure durch Schmelzen entfernt worden war, wurde der Rückstand mit titrirter Natronlösung analysirt und 100,2 p.C. reiner Ameisensäure gefunden. Ein anderer Antheil derselben Säure wurde bis auf ⅙ des ursprünglichen Volumens abdestillirt und der Rückstand analysirt, erstens durch Natron und zweitens durch Neutralisation mit reinem kohlensauren Baryt, wobei die in Lösung gehende Baryterde als schwefelsaures Salz bestimmt wurde. Der Analyse durch Natron zufolge enthielt die Substanz 100,0 p.C. Ameisensäure; nach der Baryumbestimmung 99,72 p.C.

Die reine Säure wurde mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen gemischt, die Flüssigkeiten unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck bis zu einem bekannten Bruchtheil ihres ursprünglichen Volumens destillirt und der Rückstand analysirt. Aus einer Reihe so gemachter Experimente ergiebt sich, dass eine Flüssigkeit, welche 77,5 Th. Säure auf 22,5 Th. Wasser enthält, keine Veränderung durch Destillation unter gewöhnlichem Druck (760 Mm.) erleidet und bei der unveränderlichen Temperatur von 107,1° C. siedet; und ferner, dass alle Mischungen, welche mehr Säure oder mehr Wasser als diese Quantität enthalten, unter den eben angeführten Bedingungen destillirt, schliesslich denselben unveränderlichen Siedepunkt und dieselbe constante Zusammensetzung erreichen. Die folgende Tafel enthält die Resultate der Experimente.

2) Druck von 1,35 M. Quecksilber.

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1	30	77,8	5	78,4
2	30	79,2	5	79,5
3	30	79,5	5	80,0
4	30	80,3	5	79,9

Die 80 p.C. wirkl. Säure enthaltende Flüssigkeit siedete unter einem Druck von 1,35 M. Quecksilber bei der unveränderlichen Temperatur von 124,1° C.

Um die Relation zwischen den Mengen Wasser und Säure zu bestimmen, welche in der Flüssigkeit vorhanden sind, die bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, ohne eine Veränderung in der Zusammensetzung zu erfahren, wurde trockne Luft durch wässrige Ameisensäure von verschiedener Stärke geleitet, bis die rückständige Flüssigkeit ihre Zusammensetzung nicht mehr veränderte. Die Resultate der Experimente befinden sich auf der folgenden Tafel, in welcher Columne I die Procente an wirklicher Säure angiebt, welche in der Flüssigkeit vor dem Durchströmen trockner Luft enthalten sind; Columne II giebt die Zeitdauer der durchströmenden Luft; Columne III die Temperatur der Flüssigkeit während des Experiments; Columne IV den Bruchtheil des ursprünglichen Volumens, auf welchen die Flüssigkeit schliesslich reducirt wurde, endlich Columne V die Procente wirklicher Säure, welche in der rückständigen Flüssigkeit enthalten waren.

III. Durchströmen trockner Luft durch wässrige Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Nr.	I.	II.	III.	IV.	V.
1	77,3	24 Stunden	14°—15° C.	$\frac{1}{2}$	77,1
2	77,1	8 „	15° C.	$\frac{1}{2}$	68,4
3	68,4	24 „	12°—16° C.	$\frac{1}{8}$	61,2
4	61,0	8 „	12°—15° C.	$\frac{3}{4}$	60,3
5	60,3	16 „	14°—15° C.	$\frac{1}{2}$	60,4
6	58,9	24 „	14°—15° C.	$\frac{1}{2}$	59,6
7	59,6	16 „	12° C.	$\frac{1}{4}$	59,3

Aus den obigen Experimenten erhellt, dass Ameisensäure kein Hydrat einfacher atomistischer Constitution besitzt, welches einen constanten Siedepunkt hat, sondern dass eine beliebige Anzahl von Mischungen von Ameisensäure und Wasser gemacht werden kann, von denen eine, unter einem gegebenen Druck destillirt, keine Veränderung in der Zusammensetzung erleiden wird und daher bei einem unveränderlichen Punkt sieden muss. In dieser Beziehung also ist das Verhalten der Ameisensäure ganz analog den vorher geprüften wässrigen Säuren.

2) *Essigsäure.*

Es ist wohl bekannt, dass schwache Essigsäure bei der Destillation ein mehr wässriges Destillat und eine stärkere rückständige Säure liefert. Ebenso wird in den meisten Handbüchern angegeben, dass die wässrige Säure, welche 77 p.C. wirklicher Essigsäure ($C_2H_4O_2$) enthält, die grösste Dichte besitzt und in der auf ein Atom Wasser (H_2O) ein Atom Säure kommt, destillirt werden kann, ohne eine Veränderung zu erleiden, und bei der unveränderlichen Temperatur von 104° C. siedet. Die folgenden Experimente zeigen, dass diese letztere Angabe nicht richtig ist, dass es vielmehr keine wässrige Essigsäure giebt, welche unverändert bei einer bestimmten Temperatur siedet, dass vielmehr Essigsäure und Wasser, in was für Verhältnissen sie auch mit einander gemischt sein mögen, durch Destillation getrennt werden können, so zwar, dass der Rückstand zuletzt aus Eisessig besteht. In dieser Weise unterscheidet sich die Essigsäure von allen vorher untersuchten wässrigen Säuren.

Die Analyse der wässrigen Essigsäure wurde mit titrirter Natronlösung ausgeführt:

1006 Aeq. drei Mal umkrystallisirten Eisessigs waren erforderlich, um mit 1000 Aeq. kohlensauren Natrons die neutrale Lakmusreaction zu geben.

I. Destillation wässriger Essigsäure unter gewöhnlichem atmosphärischen Druck.

1) Ein Liter wässriger Säure, enthaltend 32,5 p.C. wirklicher Säure, wurde destillirt; die successiven Destillate und der Rückstand wurden analysirt. Columne I giebt das Volumen des Destillates, Columne II die Procente an wirklicher Säure, welche jedes Destillat enthielt.

Nr.	I.	II.	Nr.	I.	II.
1	50	21,9	8	100	28,8
2	100	23,6	9	100	33,7
3	50	23,2	10	50	37,1
4	75	23,2	11	50	40,1
5	100	25,2	12	50	45,1
6	100	26,8	13	50	65,8
7	100	28,7			

Der Rückstand von 25 C.C. enthielt 80,3 p.C. wirklicher Säure.

2) 180 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 80,7 p.C. wirklicher Säure, wurden destillirt; drei successive Destillate enthielten resp. 73,1, 81,0, und 89,3 p.C. Säure; der Rückstand von 20 C.C. enthielt 96,1 p.C. Säure.

3) 270 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 81,4 p.C. wirklicher Säure, wurden destillirt; fünf successive Destillate enthielten 71,8, 74,4, 77,4, 81,6 und 85,2 p.C. wirklicher Säure; der Rückstand von 20 C.C. enthielt 97,9 p.C. Säure und erstarrte beim Erkalten.

4) 50 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 77,5 p.C. Säure, begann zu sieden bei 103° C. (Barom. = 760 Mm.); bei der Destillation der auf $\frac{1}{6}$ des ursprünglichen Volumens eingeengten Flüssigkeit stieg die Temperatur bis 113° C., und der Rückstand enthielt 96,3 p.C. Säure.

5) 50 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 79,0 p.C. Säure, begannen bei 103,3° C. zu sieden; bei Concentration bis auf $\frac{1}{6}$ des ursprünglichen Volumens stieg die Temperatur bis 112° C., und der Rückstand enthielt 96,3 p.C. Säure.

6) 50 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 80,0 p.C. Säure, begannen bei 104° C. zu sieden; bei Concentration bis auf ⅙ stieg der Siedepunkt bis 114° C. und der Rückstand enthielt 96,8 p.C. Säure.

7) 250 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 88,2 p.C. Säure, liessen bei der Destillation bis zu 15 C.C. einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte und 98,6 p.C. wirklicher Säure enthielt.

8) 50 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 96,7 p.C. Säure, liessen bei der Destillation bis zu 15 C.C. einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte und 98,8 p.C. wirklicher Säure enthielt.

9) 50 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 91,7 p.C. Säure, liessen, bis zu 15 C.C. abdestillirt, einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte und 99,6 p.C. wirklicher Säure enthielt.

Aus diesen Bestimmungen ersieht man, dass wässrige Essigsäure, unter dem gewöhnlichen atmosphärischen Druck destillirt, in Wasser und Eisessig zerfällt. Das nämliche Resultat wurde sowohl durch Destillation bei höherem Atmosphärendruck, als auch bei niedrigerem Druck erhalten, wie die folgenden Zahlen zeigen.

II. Destillation wässriger Essigsäure unter höherem Atmosphärendruck.

Druck = 1,340 M. Quecksilber.

1) 60 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 81,4 p.C. Säure, liessen, bis zu 15 C.C. abdestillirt, einen Rückstand, der 95,3 p.C. Säure enthielt.

2) 60 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 90,7 p.C. Säure, lieferten, bis zu 10 C.C. abdestillirt, einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte und 99,3 p.C. Säure enthielt.

III. Destillation von wässriger Essigsäure unter geringerem Druck als 760 Mm. Quecksilber.

Druck = 40 Mm. Quecksilber.

1) 50 C.C. Flüssigkeit, enthaltend 81,4 p.C. Säure, lieferten einen Rückstand von 5 C.C., enthaltend 92,5 p.C. wirklicher Säure.

2) 50 C.C. Flüssigkeit, enthaltend 89,7 p.C. Säure, gaben bei der Destillation einen Rückstand von 5 C.C., enthaltend 95,1 p.C. Säure.

3) 50 C.C. Flüssigkeit, enthaltend 95,8 p.C. Säure, gaben bei der Destillation einen Rückstand von 5 C.C., welche beim Erkalten erstarrten und 99,4 p.C. Säure enthielten.

Die folgenden Bestimmungen des specifischen Gewichts verschiedener wässriger Essigsäuren, welche der Relation von $C_2H_4O_2$ auf 1 At. H_2O nahe stehen, stimmen genau mit Van Toorn's Resultaten (s. dies. Journ. VI, 171) überein und zeigen, dass die wässrigen Säuren, welche 76,5—80,0 p.C. wirkl. Säure enthalten dieselbe specifische Dichte besitzen, so dass kein Maximum der Dichte genau der Verbindung von 1 Atom Wasser und 1 Atom Säure entspricht.

Procente wirkl. Säure.	Specifische Dichte bei 15,5° C.
76,5	1,0751 1,0753
77,5	1,0754 1,0754
79,0	1,0754
80	1,0754
98,5	1,0597
100,0	1,0563 1,0675

XXIII. Chemische Notitzen.

Von

H. Ritthausen.

I. Ueber die Zusammensetzung des Pflanzenleims.

Die Elementaranalyse des Pflanzenleims (ausgeführt unter Anwendung von O-Gas) hat folgende Resultate gegeben:

1) Pflanzenleim mit 18,13 p.C. N, 0,92 p.C. S, 0,26 p.C. Asche (nach meinen früheren Mittheilungen, dies. Journ. LXXXVI, 258, unter 2), bei 130° getrocknet.

a) 0,282 Grm. gaben 0,541 CO_2, 0,1945 HO oder 0,147 C, 0,0216 H.

b) 0,2715 Grm. gaben 0,5215 CO_2, 0,170 HO oder 0,1422 C, 0,0188 H.

2) do. mit 17,91 p.C. N, 0,78 S, 0,26 p.C. Asche (dies. Journ. LXXXVI, 258 unter 1), bei 130° getrocknet.

0,355 Grm. gaben 0,6845 CO_2, 0,226 HO oder 0,1867 C, 0,0251 H.

Hieraus ergiebt sich als procentische Zusammensetzung:

	1. a.	1. b.	2.	Im Mittel. p.C.	Nach Abrechnung d. Asche p.C.
C	52,48	52,40	52,59	52,49	52,6
H	7,66 *)	6,92	7,07	6,97	7,0
N	18,13		17,91	18,02	[illegible]
S	0,92		0,78	0,85	[illegible]
O	21,29	21,37	21,39	21,41	[illegible]
Asche	0,26		0,26	0,26	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	[illegible]

Günsberg**) erhielt bei der Analyse [illegible] Producte die Zahlen:

C =	52,56	52,68
H =	6,77	6,88
N =	17,45	17,78

*) Diese Zahl ist allem Anschein nach [illegible] nung der Mittelzahlen nicht berücksichtigt.

**) Dies. Journ. LXXXV, 224—225.

Die Uebereinstimmung zwischen den C- und H-Bestimmungen in meinen und Günsberg's Analysen ist befriedigend, nur bei den für N gefundenen Zahlen zeigen sich grössere Differenzen. G. fand 17,45—17,78 und 17,87 p.C. N; da sich einige dieser Bestimmungen den meinigen (17,91, 18,09, 18,13 p.C.) sehr nähern, so scheint es unzweifelhaft, dass einige der von ihm untersuchten Präparate noch nicht völlig rein, oder auch in Folge des Kochens mit Wasser ein wenig zersetzt waren.

Aller von mir dargestellte Leim enthält Schwefel.

II. Reactionen des Pflanzenleims.

a) *Verhalten des festen und trocknen Leims.*

Gelind erhitzt schmilzt die Masse, zersetzt sich aber bald unter starkem Aufschäumen, nach stärkerem Erhitzen mit Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle.

Concentrirte Salzsäure löst in der Wärme zu einer klaren Flüssigkeit von bläulicher Färbung mit deutlichem Schimmer von Braun.

In *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gew. erfolgt nach kurzem Kochen vollständige Lösung zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die sich nach dem Erkalten nur wenig trübt, mit Wasser vermischt aber gelbe Flocken abscheidet. Diese lösen sich, abfiltrirt von der gelben salpetersauren Flüssigkeit in KO mit bräunlich-gelbrother Farbe. Während der Auflösung in Salpetersäure bläht sich der Leim stark auf. Dämpfe von Untersalpetersäure bilden sich in nur geringer Menge.

Verdünnte *Phosphorsäure* wirkt in der Kälte langsam und kaum wahrnehmbar, löst aber beim Kochen zu einer trüben Flüssigkeit, die beim Erkalten Leim scheinbar unverändert fallen lässt.

Weinsäure (kalt gesättigte Lösung) löst beim Kochen völlig klar; die Lösung ändert sich nicht durch Erkaltung.

Essigsäure löst unter allen Verhältnissen leicht und vollständig klar mit schwach gelblicher Färbung. Die Einwirkung der *Kleesäure* dagegen ist sehr unbedeutend.

Kali und *Natron* wirken selbst in sehr geringer Menge, und sehr verdünnt angewandt, leicht lösend, in der Kälte

ohne den Pflanzenleim zu verändern, in der Hitze unter *Zersetzung.* 1 Grm. trockner reiner Leim gab mit 22 C.C. Kalilauge, die 0,0438 Grm. KO enthielten, übergossen, innerhalb 12 Stunden ohne Erwärmung eine klare, stark gelb gefärbte Flüssigkeit von noch alkalischer Reaction; die Lösung zeigte mit Nitroprussidnatrium vermischt keine Reaction auf Schwefel, die aber nach kurzem Erhitzen derselben deutlich hervortrat, sehr schön nach Erhitzen mit überschüssiger reiner Kalilauge. Nach Uebersättigung mit Essigsäure fällt der Leim bei Zusatz von Ammoniak mit allen ursprünglichen Eigenschaften.

Ammoniak löst weniger leicht als KO und NaO und niemals klar.

Kalk- und *Barytwasser* lösen merkliche Mengen von Leim auf und geben verdünnt, sowie in genügender Menge angewandt, klare Flüssigkeiten von etwas gelblicher Farbe.

In Salzlösungen, selbst wenn sie nur wenig Salz enthalten, ist, soweit ich beobachten konnte, der Leim schwerlöslich oder ganz unlöslich.

Frisch gefällter Leim wird von den angegebenen Lösungsmitteln viel schneller und leichter gelöst als getrockneter (durch absoluten Alkohol entwässert).

Mit dem Millon'schen Reagens giebt frisch gefällter Leim oder im Hydratzustande die bekannte schön rothe Färbung, getrocknete Stücke dagegen färben sich braunroth, welche Farbe beim Kochen in Folge von Zersetzung zum Theil verschwindet.

Mit concentrirter Schwefelsäure und Zuckerlösung zeigt sich vorübergehend gelbe und rothe Färbung, bald aber, nach $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde, tritt das bekannte schöne Violett hervor*); die Lösung, welche in etwa 24 Stunden erfolgt, ist dunkelviolettroth gefärbt, wie auch Günsberg angiebt.

---

*) Günsberg giebt (dies. Journ. LXXXV, 227) den Verlauf dieser Reaction anders an: „Mit etc. — färbt sich der Körper nicht violett; allein der Körper löst sich in der SO_3 allmählich, und in dem Maasse, als er sich löst, färbt sich die Lösung anfangs rosenroth und nach vollständiger Lösung (welche etwa nach 24 Stunden erfolgt) dunkelviolettroth". — Ich habe in allen Versuchen die Reaction, wie oben angegeben, erhalten.

b) Reactionen der wässrigen, essigsauren, alkoholischen Lösung und der Lösung in Kali.

In kaltem Wasser lösen sich nur sehr geringe Menge Pflanzenleim auf; doch giebt Gerbsäure noch eine immerhin bemerkenswerthe Fällung von weissen Flocken.

Basisch-essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid, schwefelsaures Zinkoxyd, salpetersaures Silberoxyd, verursachen nur sehr schwache Trübung; in heisser gesättigter Leimlösung wird nur durch schwefelsaures Zinkoxyd eine stärkere Trübung hervorgebracht. Salpetersaures Quecksilberoxydul trübt sehr stark und scheidet nach einiger Ruhe unter Klärung der Flüssigkeit, weisse Flocken ab.

Die violblaue Färbung, welche beim Kochen von essigsaurer Leimlösung nach Zusatz von wenig Kupfervitriol und Kali sich bildet, ist bei kalt gesättigter Lösung in Wasser kaum wahrnehmbar, deutlich hervortretend bei heiss gesättigter Solution.

Schwefelsaures Eisenoxyd mit Ammon vermischt bis zur blutrothen Färbung giebt zu Leimflüssigkeit hinzugefügt beim Kochen die für thierischen Leim bezeichnende Reaction d. h. einen orangefarbigen bis bräunlichen Niederschlag, welcher sich zu einer etwas elastischen Masse zusammensetzt.

Die Lösung in Kali giebt mit den meisten Metallsalzen käsigflockige Niederschläge: Quecksilberchlorid fällt weiss, salpetersaures Quecksilberoxydul weiss, flockig zusammenballend; ähnlich fällen Bleiessig, Zinkvitriol, salpetersaures Silber; Platinchlorid, Kupfervitriol, Eisenchlorid geben farbige Niederschläge (gelb — blau — gelbbräunlich); wässrige und alkoholische Jodlösung fällen nicht, scheiden aber bräunliche Flocken ab, wenn noch wenig Jodkalium zugefügt wird.

Kohlensäure oder lösliche kohlensaure Salze, essigsaures Blei, Alaun, Ferrocyankalium, Kalksalze etc., trüben die Lösung, die sich indess unter Abscheidung unveränderten Leims nach einiger Zeit völlig klärt.

In essigsaurer Lösung bewirken die meisten der genannten Metallsalze Abscheidung unveränderten Leims; nach

Zufügung der Salzlösung erscheint sie milchig trübe, klärt sich aber nach längerem Stehen, indem sich der Leim klar und firnissartig absetzt. Quecksilberchlorid trübt gar nicht fällt aber nach Zusatz von KO weisse käsige Flocken. Eisenchlorid oder schwefelsaures Eisenoxyd, mit etwas Ammon vermischt, geben beim Kochen mit der Lösung die oben bezeichneten Niederschläge. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt sofort starke Fällung in weissen käsigen Flocken.

Bei alkoholischer Lösung, die nur wenig Alkohol enthielt, beobachtete ich Trübung nur durch Sublimat und Eisenchlorid, Fällung durch salpetersaures Quecksilberoxydul.

III. Zur Darstellung des Pflanzenleims.

Die Form dieser Substanz, in welcher sie dem thierischen Leim oder der Gelatine des Handels täuschend ähnlich erscheint, gewinnt man am besten, wenn man gesättigte alkoholische Lösung in flachen Gefässen, über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet; während des Trocknens löst sich die dünne Platte in Folge starker Zusammenziehung von selbst von der Unterlage los. Die Masse ist in nicht zu dicker Schicht klar und durchsichtig, etwas gelblich oder auch schmutzig-gelb gefärbt und sehr spröde.

IV. Cholesterin im Fett des Weizens.

In meinen ersten Mittheilungen über die Bestandtheile des Weizenklebers*) gedachte ich eines in *blättrigen Krystallen* auftretenden Fettes, das aus dem gelben öligen Fettgemisch sich ausscheidet und aus einer ätherischen Lösung bei sehr langsamer Verdunstung des Aethers einmal in 1½ Zoll langen sehr dünnen Krystallen von sehr geringer Masse erhalten wurde.

Es gelang, die Krystalle durch Filtriren und wiederholtes Auflösen der auf dem Filter zurückgebliebenen Masse in Aether und Auskrystallisiren bei langsamer Verdunstung

*) Dies. Journ. LXXXV, 212.

des Lösungsmittels zu isoliren und in reinem Zustande zu gewinnen.

Die Krystalle lösen sich leicht in Aether, schwieriger in absolutem Alkohol; wässriger Alkohol fällt aus der Lösung in Aether die Substanz in sehr kleinen blättrigen perlmutterglänzenden Krystallen, wogegen sie bei langsamer Verdunstung des Aethers in lose bedecktem Gefäss in ziemlich grossen dünnen Blättern, deren Winkel messbar scheinen, und die einzeln betrachtet klar und glänzend sind, in Masse weisslich und perlmutterglänzend, krystallisirt erhalten wird.

Die Ausbeute aus etwa 15 Pfd. Weizenmehl betrug im Ganzen nrr einige Decigrammen, so dass es unmöglich war, die Natur der Substanz genauer durch Analyse festzustellen.

Nachdem Bencke*) Cholesterin als Bestandtheil in verschiedenen Pflanzenfetten aufgefunden, war es mir bei dem ausgezeichneten Aussehen der von mir erhaltenen Substanz höchst wahrscheinlich, dass diese *Cholesterin* sei.

Ich prüfte sie mittelst der von H. Schiff für Cholesterin angegebenen Reaction**); das Gemisch von 3 Vol. concentrirter SO_3 und 1 Vol. mässig verdünnten Eisenchlorids gab bei vorsichtigem Verdampfen *violette* bis *blaue Färbung*. Diess Verhalten, so wie das gegen NO_5 und Ammon, gegen verdünnte SO_3 (nach Moleschott***) lassen keinen Zweifel, sofern die Reactionen charakteristisch sind, dass die Substanz *Cholesterin* sei.

Bei Behandlung mit SO_3 tritt schwach ein an Benzoësäure erinnernder stechender Geruch auf; möglicherweise ist die Substanz eine der Verbindungen des Cholesterins mit Benzoësäure, welche Berthelot künstlich darstellte†) — ein *Cholesterid*.

Da mir nur sehr geringe Menge Substanz zur Verfügung steht, vermag ich nicht zu entscheiden, ob eine Täuschung vorliegt oder nicht.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXII, 249.
**) Dies. Journ. LXXXII, 384.
***) Dies. Journ. LXIV, 405.
†) Dies. Journ. LXXVII, 3.

V. Trimethylamin aus Weizenbrand.

Im Jahre 1857 hatte ich Gelegenheit, von einem stark brandigen Weizenfelde, das den eigenthümlichen Fischgeruch weit hin verbreitete, selbst so viel brandige Körner zu sammeln, dass ich eine kleine Quantität Trimethylamin, welches ich als Ursache des Gestankes ansah, darstellen konnte. Ich destillirte mit Kalkmilch und liess das Flüchtige durch Salzsäure gehen; der unangenehme Fischgeruch trat dabei äusserst intensiv auf, und bei der grossen Flüchtigkeit der Base wurde durch ClH, wie es schien, nicht die ganze Menge derselben gebunden. Die Salzsäure dampfte ich, nach Zusatz von $PtCl_2$, vorsichtig bis nahe zur Trockne, versetzte dann mit absolutem Alkohol und Aether, wobei *Platinsalmiak* ungelöst blieb (der Pt-Gehalt dieses Rückstandes ergab sich nach einer Bestimmung zu 44,1 p.C., denn 0,752 Grm. gaben 0,332 Grm. Pt), die sonst noch vorhandenen Salze aber sich lösten. Aus dieser Lösung wurde nach vorsichtigem Zusatz kleiner Mengen Platinchlorid durch Verdampfen, Auflösen in wenig absolutem Alkohol ein Platinsalzrückstand endlich erhalten, der 36,9 p.C. Pt enthielt: 0,103 Grm., gaben 0,038 Pt = 36,9 p.C.

Die Formel $C_6H_9NPtCl_2$ verlangt 37,3 p.C. Pt.

Zu untersuchen, ob die Base Trimethylamin oder Propylamin sei, habe ich damals unterlassen, da ich auf Grund der Untersuchungen von Hoffmann, Winkler ohne Weiteres angenommen, dass sie Trimethylamin sei. Später fand ich im Jahresbericht von Kopp, Liebig und Wöhler, 1854, p. 479 die Notiz, dass Walz im Brand des Weizens, des Spelzes und der Gerste Propylamin durch Destillation mit Alkalien erhalten. Eine im Jahr 1861 versuchte Darstellung der Base aus allerdings nur kleinen Quantitäten brandiger Körner von starkem Geruch, lieferte zu wenig Material, als dass ich die Probe mit Jodmethyl sicher ausführen konnte. Propylamin ist indess nur in wenigen Fällen mit Sicherheit nachgewiesen worden.

XXIV.
Ueber die Verwandlung des Glycerins in Zucker ausserhalb des thierischen Organismus.

Von

Cand. med. **Perls** *).

(Aus d. Königsb. medic. Jahrb. Bd. III, p. 341.)

Im Archiv für holländ. Beitr. (Bd. III, Heft I, 1861) hat J. van Deen darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man durch eine verdünnte Glycerinlösung den galvanischen Strom gehen lässt, oder eine Lösung von 1 Theil NO_5 und 3 Theile Glycerin erwärmt, man eine Substanz erhält, die die chemischen Zuckerproben giebt, gährungs- und krystallisationsfähig ist. Er meint in dieser Substanz einen nicht depolarisirenden Zucker gefunden zu haben, der der von Lehmann (Handb. d. physiolog. Chem. 1859, p. 134) vermutheten Zwischenstufe $C_6H_6O_6$ zwischen Glycerin ($C_6H_8O_6$) und Glycerinsäure ($C_6H_6O_8$) entspricht. Die Bildung dieses Zuckers sollte über die Function der Leber einen wichtigen Aufschluss geben, und musste daher einer näheren Untersuchung würdig erscheinen. Verschiedenes in van Deen's Angaben erregte mir jedoch sogleich einige Zweifel.

*) Ich veranlasste Herrn Perls im Anfange dieses Jahres die Angaben van Deen's zu prüfen und erhielt von ihm bereits im Juli ein Manuscript, welches die Resultate seiner Untersuchungen zusammenstellte. Der Druck desselben verzögerte sich leider, und so kam es, dass durch die seitdem publicirte Arbeit Dr. Huppert's die ganze Frage bereits ihre Erledigung fand, bevor Perls' Angaben mitgetheilt werden konnten. Da jedoch die letzteren Einzelnes geben, was wir in Huppert's Abhandlung vermissen, die Bestätigung aber der letzteren in ihren wesentlichen Punkten durch eine ganz selbstständige anderweitige Untersuchung bei der Wichtigkeit des Gegenstandes wohl von Werth erscheint, so stehe ich nicht an, auch jetzt noch die vorstehende Mittheilung zu veröffentlichen.

v. Wittich.

1) Die Beobachtung der Gährungsfähigkeit vor Allem beruht auf einem Irrthum. Lässt man nämlich jene Flüssigkeit mit Hefe an einem warmen Orte stehen, so entwickelt sich allerdings eine nicht unbeträchtliche Menge Gas, aber selbst nach 14 Tagen noch besitzt sie eine nicht geringere Reductionsfähigkeit, wenn man Kali und Kupfervitriol hinzusetzt als am Anfang. Die reducirende Substanz geht also nicht in Gährung über; die Gasentwickelung stammt erstens von dem hinzugesetzten Fermente, zweitens aber und hauptsächlich von dem noch nicht oxydirten Glycerin selbst, das bekanntlich, mit Hefe gemischt, unter Gasentwickelung in Metacetonsäure übergeht

($C_6H_8O_6 = C_6H_6O_4$ (Propionsäure) $+ 2.HO$).

2) Auf die Bereitung des vermeintlichen Zuckers durch Vermischung mit Salpetersäure kommt van Deen durch folgenden Schluss:

Debus (Philos. Magaz. Vol. XV. Nr. 99. p. 196 und dies. Journ. LXXV, 299) und Sokolof (*Bullet. de St. Pétersbourg No. IV.* 384 und dies. Journ. LXXV, 302) haben aus einer Mischung von gleichen Theilen Glycerin und Salpetersäure die höhere Oxydationsstufe (Glycerinsäure) erhalten, die niedrigere (Zucker) wird daher erhalten werden, wenn man etwa 3 Theile Glycerin mit 1 Theil Salpetersäure mischt. Dieser Schluss bewährt sich aber in praxi als vollständig falsch; denn beide Mischungen reduciren gleichmässig stark Metalle.

3) Dieser letztere Umstand führte mich auf den Gedanken, dass die Glycerinsäure selbst die *Materia peccans* sei. Van Deen hat diesen Gedanken dadurch zurückzuweisen gesucht, dass seine Substanz schon in der Kälte reducirt, die Glycerinsäure dagegen nach Warren de la Rue und Hugo Müller erst beim Kochen Kupferoxydul ausscheidet. Hätte van Deen zur Controle sich die Glycerinsäure dargestellt, so hätte er gefunden, dass bei unreiner Darstellung dieselbe auch oft schon in der Kälte reducirt; bei reiner dagegen, d. h. gehörigem Umkrystallisiren des glycerinsauren Kalkes, aus welchem Salze man eben die Säure erhält, dieselbe gar nicht reducirt.

4) Van Deen behauptet, seine Substanz sei krystallisationsfähig, die Krystalle aber reduciren nicht in der Kälte, *ebenso wie Traubenzucker nicht in der Kälte reducirt, wenn er nicht in gehöriger Menge vorhanden sei!* Diess ist ein arger Widerspruch. Die Krystalle werden erhalten, wenn man ein Gemenge jener Substanz mit Alkohol längere Zeit stehen lässt. Diese Krystalle reduciren aber gar nicht mehr, wenn man sie ordentlich umkrystallisirt, und haben, unter dem Mikroskop, die Form des — in Alkohol unlöslichen — glycerinsauren Kalkes. Van Deen scheint die beim Auflösen jener Substanz in Alkohol sogleich entstehende Trübung von glycerinsaurem Kalk abfiltrirt zu haben; wenn er aber damit das Salz vollständig entfernt zu haben glaubt, so ist das ein Irrthum.

5) Destillirt man jene Substanz, so geht alle reducirende Masse in die Vorlage über.

Diese Resultate meiner in der ersten Hälfte vorigen Jahres im Königsberger physiolog. Laboratorium angestellten Versuche, fand ich durch die jüngst, im 4. Hefte des Archivs für Heilkunde (3. Jahrgang), erschienene Arbeit von Dr. Huppert in Leipzig im Allgemeinen vollständig bestätigt. Ich fand auch wie er, dass die fragliche Substanz nicht nur Kupfer-, sondern auch Silber- und Goldsalze reducirt, und allerdings, wie van Deen vermuthete, ein Aldehyd ist, ohne aber als Zucker — zumal Traubenzucker — gelten zu können.

Ich habe diese Beobachtungen sowohl an dem elektrolytisch behandelten Glycerin gemacht, als an dem mit Salpetersäure erwärmten. Was die Elektrolyse betrifft, so wird durch dieselbe nicht das Glycerin selbst zersetzt, sondern nur das mit demselben vermischte und zur Operation in bestimmter Menge (wenigstens $\frac{1}{2}$ der Mischung, am besten $\frac{3}{4}$, nicht wie van Deen angiebt $\frac{98}{100}$) nothwendige Wasser, und der Sauerstoff in *statu nascente* oxydirt das Glycerin. Dem entsprechend fand ich auch stets, wenn ich die beiden Pole durch eine wasserdichte, mit Collodium bestrichene Thonplatte, oder ein mit Collodium bestrichenes Amnionhäutchen trennte, dass die reducirende Substanz sich nur

in der Hälfte der Flüssigkeit vorfand, in welche die positive Elektrode tauchte.

Es entsteht somit bei der Oxydation des Glycerins neben der Glycerinsäure ein flüchtiges Aldehyd, das als solches Metalloxyde reducirt. Was die Pettenkofer'sche Probe anbetrifft, so giebt dieselbe in diesem Falle so undeutliche Resultate, dass sie nicht als Charakteristicum für Zucker gelten kann.

Am Schlusse des Jahres 1861 hat von Gorup-Besanez in den Ann. d. Chem. u. Pharm. einen Aufsatz „über die Verwandlung des Mannits durch Platinmohr" veröffentlicht (d. J. LXXXIV, 462), in welchem er angiebt, dass bei dieser Verwandlung neben der Mannitsäure sich noch ein eigenthümlicher Zucker „Mannitose" bildet, der alkalische Kupferoxydlösung in der Kälte reducirt, Gallensäuren bei Gegenwart von Schwefelsäure roth färbt, gährungsfähig ist, aber optisch keine Wirkungen zeigt, auch nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Wie die starke Analogie zwischen Glycerin und Mannit mich anfangs hierin einen Beleg für van Deen's Ansicht sehen liess, so bestärkt dieselbe mich jetzt in der Vermuthung, dass es mit diesem Mannitzucker ebenso sich verhält, wie mit dem vermeintlichen Glycerinzucker; und wenn auch die Autorität eines Chemikers wie Gorup-Besanez solche Vermuthungen nicht auftauchen lassen sollte, so behalte ich es mir doch vor, in der nächsten Zeit entsprechende Versuche darüber anzustellen.

Nachschrift.

In Bezug auf die angebliche Zuckerbildung aus Glycerin habe ich ebenfalls eine Reihe Versuche angestellt, in denen Glycerin jedoch nur der Elektrolyse unterworfen wurde. Der betäubende Geruch, der bei der Zerlegung des mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Glycerins mittelst sechs kleiner Grove'scher Elemente entsteht, ähnelt dem des Aldehyd, zuweilen dem des Aethers im Leidenfrost'schen Tropfen, aber auch dem des Acrols. Ich suchte mich zunächst darüber zu vergewissern, ob Acrol,

saurem Kali und harnsaurer Magnesia besteht (Müller's Archiv für Anatomie, 1845, p. 246).

Scherer giebt (in Constatt's Jahresber. für 1849) vier Analysen, obgleich die Analyse 1 und 4 als dieselben erscheinen. Er beweist auch, dass der körnige Absatz ein zusammengesetztes Gemenge ist und dass der Betrag jeder der verschiedenen Basen und die Summe aller Basen sehr variabel ist.

Die Zahlen, die er erhielt, waren folgende:

Harnsäure	82,89	80,02	81,31	82,89
Ammoniak	2,23	8,29	7,09	2,23
Kali	2,04	1,38	2,80	2,04
Natron	0,55	2,05	0,17	0,55
Kalkerde	0,56	0,34	0,26	0,55
Phosphorsaurer Kalk	0,37 }	2,72	0,51	
Oxalsaurer Kalk	0,33 }			
Färbende Substanz und Verlust	11,03	5,20	7,86	11,74

Der Absatz aus gesundem Urin wurde folgender Prüfung unterworfen:

Qualitative Bestimmung. Ich liess den Niederschlag sich absetzen. Der klare Urin wurde abgegossen, der Bodensatz auf ein Filter gebracht uud mit verdünntem Alkohol gewaschen. Als der Niederschlag gut ausgewaschen war, wurde er in einem Uhrglas bei Lufttemperatur getrocknet. Wenn irgend welche Harnsäurekrystalle durch das Mikroskop entdeckt wurden, wurde der Bodensatz nicht zur Analyse verwandt. Krystalle von oxalsaurem Kalk wurden fast immer gefunden. Nachdem eine hinreichende Menge des Niederschlags gesammelt worden war, wurde

1) ein Theil geglüht und hinterliess eine stark alkalische Asche.

2) Ein anderer Theil wurde in Wasser aufgelöst und gekocht; ein ziemlicher Antheil blieb ungelöst. Der unlösliche Antheil erwies sich als Harnsäure. Die wässrige Lösung gab beim Erkalten einen amorphen Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt und gewaschen, ein Theil wurde geglüht und hinterliess eine stark alkalische Asche; ein anderer Theil, in Wasser aufgelöst, wurde mit Salzsäure versetzt, welche eine Abscheidung von Harnsäure bewirkte.

3) Eine dritte Portion wurde auch mit Wasser gekocht; e Harnsäure durch Filtration getrennt und die Flüssig- it zur Trockne verdampft; Ammoniak war deutlich im ickstand wahrnehmbar.

Daher scheint es, dass dieser amorphe Bodensatz durch ochen mit Wasser zersetzt wird, indem er Harnsäure ab- tzt, und dass er fixes und flüchtiges Alkali enthält.

Quantitative Bestimmungen wurden gemacht, um den Be- ag von fixem und flüchtigem Alkali zu ermitteln und zu üfen, ob der Betrag von Harnsäure hinreichend oder ehr als hinreichend wäre, um saure harnsaure Salze zu lden.

Als eine hinlängliche Menge Substanz gesammelt war, urde sie durch Essigsäure zersetzt. Die klare Lösung urde von der Harnsäure und dem oxalsauren Kalk abfil- irt. Um den oxalsauren Kalk aufzulösen, wurde die Harn- ure mit Salzsäure behandelt, in Kali aufgelöst, mit Salz- ure niedergeschlagen, filtrirt, gewaschen, getrocknet und wogen.

Die klare essigsaure Lösung wurde mit Salzsäure ver- ischt und nach vierundzwanzigstündigem Stehen filtrirt, a die färbende Substanz zu sondern; hierauf wurde die üssigkeit möglichst concentrirt und mit einer Lösung von atinchlorid und einer Mischung von absolutem Alkohol d Aether versetzt. Nach 24 Stunden wurde der Nieder- hlag abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, ge- ocknet und zur Rothgluth erhitzt; das zurückbleibende atin wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt und das ewicht des Platins dann bestimmt.

Die salzsaure Lösung, welche von dem Platin abfiltrirt orden, wurde verdampft und das Kali durch Platinchlorid edergeschlagen, mit Alkohol und Aether gewaschen, ge- ocknet und zur Rothgluht erhitzt; der Rückstand wurde it Salzsäure behandelt und das Platin hierauf bestimmt. iess gab den Betrag an Kali und durch Subtraction die- s von dem vorher gefundenen Platin, gab die Differenz n Betrag an Ammoniak. In der analysirten Substanz nnte kein Kalk gefunden werden.

Die von dem ersten Platinniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdunstet und der Rückstand bei gelinder Temperatur geglüht, dann wurde er mit Salzsäure gekocht, die Lösung durch ein Paar Tropfen Schwefelsäure zersetzt, zur Trockne verdampft, zur Rothgluht erhitzt und gewogen. Aus dem Betrag von schwefelsaurem Natron wurde das Natron berechnet. Die verschiedenen Theile von amorphen Niederschlägen, welche für die erste Analyse gebraucht wurden, wurden bei Lufttemperatur getrocknet.

1. Analyse.

Harnsäure	15,24	Grs.
Platin des ersten Niederschlags	2,53	„
„ „ zweiten „	1,20	„
Daher Kalium	0,51	„
„ Ammonium	0,22	„
Das Gewicht des schwefels. Natrons war	0,56	„
Also Natrium	0,18	„

Daher enthielt der Bodensatz:

Kalium	0,51
Natrium	0,18
Ammonium	0,22
Harnsäure	15,24

2. Analyse.

Um jeden Verlust von Ammoniak beim Trocknen zu vermeiden, wurde der feuchte Bodensatz mit verdünnter Essigsäure vermischt, sobald er mit Alkohol gewaschen worden war.

Harnsäure	21,92	Grs.
Platin des ersten Niederschlags	7,02	„
„ „ zweiten „	2,28	„
Daher Kalium	0,91	„
„ Ammonium	0,81	„
Gewicht des schwefelsauren Natrons	1,34	„
Also Natrium	0,43	„

Daher enthielt der Bodensatz:

Kalium	0,91
Natrium	0,43
Ammonium	0,81
Harnsäure	21,92

3. Analyse.

Der nicht getrocknete Bodenabsatz wurde gleich nach dem Waschen mit Salzsäure vermischt.

Der Bodensatz enthielt:

Kalium	0,856
Natrium	0,273
Ammonium	0,203
Harnsäure	15,56

Zusammengestellt in 100 Theilen:

	I. Analyse.	II.	III.
Harnsäure	94,36	91,06	92,11
Kalium	3,15	3,78	5,06
Natrium	1,11	1,87	1,20
Ammonium	1,36	3,36	1,61

Wenn der Betrag von Harnsäure, welche erforderlich ist, um mit den Basen saure Verbindungen zu geben, von dem Totalbetrag der Harnsäure, welche Scherer in dem Bodensatz fand, und derjenigen, welche in meinem Laboratorium gefunden ist, abgezogen wird, so ergiebt es sich, dass weit mehr Harnsäure gegenwärtig ist, als zur Bildung von sauren harnsauren Salzen erforderlich ist. So ist in Scherer's Analysen das Verhältniss gebundener Harnsäure zu freier wie 1 : 1,1 und in meinen Analysen wie 1 : 1. (Es folgen im Original die detailirten Rechnungen.)

Es folgt ganz klar aus diesen Analysen, dass Gemische von verschiedenem Betrag an harnsauren Salzen und Harnsäure den amorphen Bodensatz des Urin bilden. Dass der amorphe Niederschlag sich oft in seinen Reactionen von einer Mischung saurer harnsaurer Salzen unterscheidet, ist schon vor langer Zeit durch die Experimente Lehmann's und Berzelius'. bewiesen.

Im 9. Bande seines Lehrbuches, 1840, p. 418—419, sagt Berzelius, als er von dem gewöhnlichen Bodensatz spricht: „Wenn der Urin, nachdem er dick geworden ist, filtrirt wird und der Bodensatz auf dem Filter gewaschen wird und man Wasser auf demselben stehen lässt, können oft Krystalle in einigen Stunden gefunden werden.“ In dem 2. Bande seines Lehrbuches, 1853, p. 355—356, sagt Lehmann von dem nämlichen Bodensatz, wenn er filtrirt ist: „Wenn wir den Niederschlag auf dem Filter direct prüfen,

durch Sieden mit Wasser nicht auflöste und dieser bestand aus Harnsäurekrystallen.

Hierauf wurden folgende quantitative Analysen des löslichen Theiles des Bodensatzes gemacht:

4. Analyse des amorphen Bodensatzes.

Eine grosse Menge des Bodensatzes wurde in verdünntem Alkohol gesammelt und durch 5 Minuten langes Kochen in überschüssigem Wasser zersetzt; nach vollständigem Erkalten wurde die klare Flüssigkeit abgegossen und den Rückstand wiederum zweimal in Wasser gekocht. Die abgeschiedene Harnsäure wurde mit verdünnter Salzsäure erwärmt, um jede Spur oxalsauren oder phosphorsauren Kalkes zu entfernen. Hierauf wurde sie getrocknet, und wog 24,30 Grs. Die von der Harnsäure abgegossene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure vermischt; die Harnsäure wurde 24 Stunden später getrennt und getrocknet: sie wog 11,87 Grs.

Das Platin vom ersten Niederschlag, welcher das Chlorkaliumplatinchlorid und Chlorammoniumplatinchlorid enthielt, betrug

= 6,70 Grs. Platin.

Das Platin vom zweiten Niederschlag, das Chlorkaliumplatinchlorid enthaltend, betrug

3,20 Grs. = 1,27 Kalium.

Die Differenz 6,70 — 3,20 = 3,50 giebt den Betrag des dem Platinsalmiak entsprechenden Platins, also

= 0,63 Ammonium.

Das Gewicht des schwefelsauren Natrons = 1,13 = 0,36 Natrium.

Daher enthielt der Bodensatz nach dem Kochen mit Wasser

Kalium 1,27 Grs., welche zur Bildung des sauren harnsauren Salzes erfordern	5,41 Grs. Harnsäure
Natrium 0,36 Grs., welche zur Bildung des sauren harnsauren Salzes erfordern	2,61 „ „
Ammonium 0,63 Grs., welche zur Bildung des sauren harnsauren Salzes erfordern	5,84 „ „
Gefund. Harnsäure = 11,87 Grs.	13,86 Grs. Harnsäure.

5. Analyse des amorphen Sediments.

Jeder besondere Betrag an Bodensatz, wie er gesammelt war, wurde mit Wasser gekocht und die niedergeschlagene Harnsäure gesammelt.

Die durch Kochen frei gemachte Harnsäure betrug
16,73 Grs.

Die von der Harnsäure abgegossene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gemischt, die Harnsäure 24 Stunden später abgeschieden, getrocknet und gewogen; sie wog 11,37 Grs.

Das Platin des ersten Niederschlages (Ammonium und Kalium) wog 6,93.

Das Platin des zweiten Niederschlages (Kalium)
= 2,40 Grs.
= 0,95 Kalium.

Die Differenz 6,03 — 2,40 = 3,63 giebt das dem Platinsalmiak entsprechende Platin, also = 0,66 Ammonium.

Das Gewicht des schwefels. Natrons = 293 = 0,30 Na.

Daher enthielt das Sediment nach dem Kochen mit Wasser:

Kalium 0,95 Grs. erfordern zur Bildung saurer harnsaurer Verbindung	4,05	Harnsäure.
Natrium 0,30 Grs. erfordern zur Bildung saurer harnsaurer Verbindung	2,17	„
Ammonium 0,66 Grs. erfordern zur Bildung saurer harnsaurer Verbindung	6,12	
Harnsäure 11,37.	12,34	

Aus diesen Experimenten ist ersichtlich, dass die amorphen Urinbodensätze oft weit mehr Harnsäure enthalten, als erforderlich ist, um saure Salze zu bilden, und dass dieser Ueberschuss von Harnsäure in so schwacher Verbindung von den sauren harnsauren Salzen gehalten wird, dass kaltes Wasser die Krystalle von Harnsäure frei macht. Da keine Verbindung dieser Art vorher bekannt war, so machte ich den Versuch, ein künstliches Sediment von harnsauren Salzen zu bilden, welches mit kaltem Wasser gewaschen oder mit heissem gekocht in freie Harnsäure und saure harnsaure Salze sich zersetzen würde.

Ueber die künstliche Bildung von harnsauren Verbindungen, welche durch Waschung mit Wasser zersetzt werden.

Natrium-Verbindung. Harnsäure wurde in einer heissen Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron aufgelöst. Als die Flüssigkeit kalt wurde, bemerkte ich in der Regel einen amorphen Niederschlag. Wenn dieser auf ein Filter gebracht und mehrere Male mit Wasser gewaschen wurde, zeigten sich Harnsäurekrystalle.

Unreine Harnsäure aus Urin wurde in Natronlauge aufgelöst und verdünnte Essigsäure bis zur sauren Reaction hinzugefügt. Beim Stehen bildete sich ein Niederschlag, welcher kein Harnsäurepräcipitat enthielt; als derselbe aber auf einem Filter gewaschen wurde, machte sich eine Menge Harnsäurekrystalle bemerkbar.

Liebig's künstlicher Urin (gebildet durch Auflösen von Harnsäure in einer Lösung von phosphorsaurem Natron und Zusatz von Hippursäure) wurde dargestellt; nach mehrstündigem Stehen schlug sich ein amorphes Sediment nieder, welches einige Hippursäurekrystalle enthielt; aber die körnige Substanz glich durchaus nicht dem Niederschlag aus dem Urin. Sie wurde durch Waschen mit Wasser nicht zersetzt; aber mit Wasser gekocht und erkalten gelassen, wurden einige Krystalle von Harnsäure bemerkt. Bei einem verschiedenen Betrag an Hippursäure wurde ein verschiedenes Resultat erlangt. Das Sediment kann sein: 1) Harnsäure; oder: ein durch Waschen mit kaltem Wasser zersetzbares Sediment; oder drittens ein Sediment, welches weder durch Waschen noch Kochen mit Wasser zersetzt wird.

Reine Harnsäure wurde in Natronlauge gelöst und Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction zur verdünnten Lösung hinzugefügt. Ein Theil des gebildeten Niederschlags wurde auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen; augenblicklich veränderte sich der vorher amorphe Niederschlag in eine Masse von Krystallen. Der übrige Theil des Niederschlages wurde auf ein Filter gebracht und mit Methylalkohol ohne sichtbaren Erfolg gewaschen. Hierauf wurde er mit Wasser gewaschen und wandelte sich augen-

lich auf die nämliche Weise, wie vor der Waschung dem Alkohol, um.

Kalium-Verbindung. Harnsäure wurde in einer Lösung Kali aufgelöst und Essigsäure bis zur schwach sauren tion hinzugefügt; beim Stehen fiel ein amorpher Niechlag, welcher beim Erwärmen löslich war und keine von freier Harnsäure enthielt; aber als er auf ein Filgebracht und mit Wasser, bisweilen nur ein oder meh- Male, gewaschen wurde, wurden Harnsäurekrystalle dem Filter gefunden.

Der Niederschlag blieb auf dem Filter vor seiner Wang mit Wasser 24 Stunden liegen, und keine Harne konnte gefunden werden; er wurde darauf mit Alkogewaschen und noch erschien keine Harnsäure; sobald ber mit Wasser gewaschen wurde, wurde die Harnsäure nblicklich gefunden.

Als anstatt der Essigsäure Phosphorsäure angewandt le, wurde das nämliche Factum bemerkt.

Ein Theil des Niederschlages, welcher mit Alkohol gechen worden war, wurde in viel siedendem Wasser aufst. Beim Erkalten sonderten sich Krystalle von Harne ab. Die Krystalle geprüft zeigten keine Spur von . Es wurden ferner zwei Theile des amorphen Niederages genommen; ein Theil wurde mit frischem Urin aschen; dieser gab keine Harnsäurekrystalle; der an- Theil wurde mit einer wässrigen Kochsalzlösung gehen, worauf Harnsäurekrystalle gefunden wurden. Bei Anwendung einer essigsauren Kalilösung konnten keine nsäurekrystalle gefunden werden, ebensowenig, als eine schwach saure Lösung von phosphorsaurem Natron Waschung des amorphen Niederschlages angewendet de.

Eine grosse Quantität des amorphen Kalisediments, ches durch Wasser zersetzbar war, wurde dargestellt, die Harnsäure und das Kali darin quantitativ zu bemen. Es wurde mit Alkohol wohl gewaschen und dann ler Luft getrocknet. Es wurde hierauf fein gepulvert mit viel Wasser gekocht. Die durch Kochen sich ab-

scheidende Harnsäure wurde durch Filtration nach 24 Stunden abgesondert und gewogen. Sie betrug = 11,51 Grs.

Diese Harnsäure enthielt nicht eine Spur Kali.

Die von der Harnsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingeengt, nach 24 Stunden filtrirt und die geringe Quantität ausgeschiedenes Sediment beseitigt. Die klare Flüssigkeit wurde dann noch mehr eingeengt und beim Erkalten, nach 24 Stunden, ein Sediment erhalten, welches analysirt wurde.

Das Sediment wurde im Vacuo getrocknet, und zwar wurden 11,43 Grs. Substanz genommen.

Das Gewicht der Harnsäure war 9,14 Grs., des schwefelsauren Kali 4,70 = 2,11 Grs. Kalium.

9,14 Grs. Harnsäure erfordern, um saures harnsaures Kali zu bilden, 2,14 Kalium.

	Gef.	Ber.
Harnsäure	79,44	80,99
Kalium	18,46	19,01

2. Analyse. Eine zweite Quantität von dem durch Wasser zersetzbaren Sediment wurde dargestellt und wie vorher mit Wasser gekocht. Die niedergeschlagene Harnsäure wurde nach 24 Stunden abgesondert und im Vacuo getrocknet: sie wog 6,66 Grs.

Die von der Harnsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingeengt und nach 24 Stunden filtrirt; das Gewicht der Harnsäure und des harnsauren Kalis betrug nur 0,16 Grs. Die klare Flüssigkeit wurde hierauf möglichst eingeengt und gab einen Niederschlag, welcher nach 24stündigem Stehen filtrirt wurde: er wog 7,75 Grs.; hiervon wurden 7,43 Grs. in Wasser gelöst und Salzsäure wie zuvor zugefügt; die Harnsäure wog 5,93 Grs.

Die von der Harnsäure filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, nachdem ihr einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt waren.

Das schwefelsaure Kali wog 2,99 Grs. = 1,34 Grs. Kalium. 5,93 Harnsäure erfordern, um saures harnsaures Kali zu bilden, 1,39 Kalium.

	Gef.	Ber.
Harnsäure	79,27	80,99
Kalium	18,03	19,01

Das zersetzbare Sediment besteht daher aus einer Verbindung von Harnsäure mit saurem harnsauren Kali.

Im 1. Versuch betrug die in Freiheit gesetzte Harnsäure 11,59 Grs., die gebundene Harnsäure 5,93 Grs.; im zweiten Versuch:

Freie Harnsäure	6,66 Grs.
Gebundene Harnsäure	5,93 „

Wenn daher Essigsäure auf 2 Aeq. saures harnsaures Kali wirkt, kann die folgende Gleichung das Resultat darstellen:

$$C_{10}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{K}N_4O_6 + C_{10}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{K}N_4O_6 + C_4H_4O_4 =$$

$$= \left(C_{10}H_4N_4O_6 . C_{10}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{K}N_4O_6\right) + C_4\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{K}O_4.$$

Es scheint nach diesen Experimenten, dass ein künstlicher, körniger Niederschlag, welcher durch Waschen mit kaltem Wasser oder durch Kochen damit in Harnsäure und saures harnsaures Kali zersetzt wird, gebildet werden kann. Diese körnige Substanz kann als ähnlich dem vierfach-oxalsauren Kali betrachtet werden, welches letztere sich von dem sauren oxalsauren Kali durch den doppelten Betrag an Oxalsäure unterscheidet. Nach dieser Nomenclatur kann die fragliche Substanz ein vierfach-harnsaures Kali genannt werden.

Es bleibt nur noch übrig, zu zeigen, woher die Angaben Prout's und Heintz's über die fragliche Verbindung entstanden sind.

Dr. Prout entdeckte den harnsauren Ammoniak-Blasenstein; diess wies darauf hin, dass harnsaures Ammoniumoxyd wenigstens gelegentlich im Urin existirte; und in allen Fällen, wenn harnsaure Salze Steine bilden, *ist es wahrscheinlich, dass der Urin so nahe alkalisch ist, dass Ammoniak gegenwärtig zu sein pflegt;* wenn man daher Steine prüft und diese enthalten harnsaure Salze, so ist auf harnsaures Ammoniumoxyd als Hauptbestandtheil wahrscheinlich immer zu rechnen. Eine Anzahl von Harnsteinen, welche harnsaure Salze enthielten, wurde mir zur Prüfung aus dem St. George's-Hospital geliehen und durch die Güte Herrn Stanley's auch aus dem Museum des St. Bartholomäus-

Flüssigkeit enthält nur kohlensaures Thallium, das beim langsamen Verdampfen in prächtigen sehr langen Blättern krystallisirt.

Allgemeine Eigenschaften. Die organischen Salze des Thalliums sind den Salzen des Kali und Natron sehr ähnlich; sie sind farblos, mit Ausnahme der Ferrocyanür-, der Ferrocyanid- und der Pikrinsäureverbindung. Die meisten sind sehr löslich in Wasser und krystallisiren leicht. Die Krystalle sind gewöhnlich wasserfrei und wenig löslich in Alkohol und Aether. Einige Salze, wie das oxalsaure und das weinsaure gaben beim Glühen einen Rückstand von Oxyd und metallischem Thallium.

Analyse. 1) In den Cyanverbindungen wurde der Stickstoff und der Wasserstoff, in dem Sulfocyanür auch noch der Schwefel bestimmt. 2) Die sehr löslichen Salze, wie das neutrale weinsaure, das traubensaure, essigsaure und das ameisensaure Salz wurden in ihrer concentrirten Lösung mit wenig überschüssiger Salzsäure versetzt, das Chlorthallium mit Alkohol von 0,8 spec. Gew. gewaschen und bei 100° getrocknet. 3) Eine dritte Methode der Analyse gründet sich auf die Unlöslichkeit des Chlorplatinthalliums. Platinchlorid giebt mit den Salzen des Thalliums einen hellorangefarbenen Niederschlag von Chlorplatinthallium, der in Wasser schwerer löslich ist als das Chlorplatinkalium, und die Formel hat: $PtCl_2, TlCl$. Er entwickelt beim Glühen reichlich Chlor, das etwas Thallium mit fortreisst, und hinterlässt eine metallische Masse von krystallinischem Ansehen, die eine Legirung von Thallium und Platin zu sein scheint.

Zur Controle der Analysen wurde öfters der Kohlenstoff und Wasserstoff der Verbindungen bestimmt. Die Salze wurden alle bei 100° getrocknet, und als Aequivalent des Thalliums die von Lamy angegebene Zahl 204 angenommen.

Oxalsaure Salze. Das neutrale Salz, C_4TlO_8, ist ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, bei lamgsamem Verdampfen seiner Lösung erhält man sehr regelmässige Krystalle in Form kleiner Blättchen mit quadratischen Flächen. Bei der Analyse wurde die Oxalsäure mit Kalk bestimmt.

Wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit Oxalure erwärmt, erhält man ein weniger lösliches Salz, das glimmerartigen Blättern krystallisirt, die in der Wärme cht verwittern. Diess ist das saure Salz C_4HTlO_8.

Weinsaure Verbindungen. Das weinsaure Salz ist deliescirend und krystallisirt schwer, es ist wenig löslich in asser und Alkohol. Die Krystalle sind wasserfrei, verhlen bei 170° und geben in höherer Temperatur gelbes cyd und ein Wenig reducirtes Metall. Schon in der Luft ein scheint es sich zu verändern, es schwärzt sich allihlich.

Ueberschüssige Weinsäure fällt aus der Lösung des utralen Salzes das zweifach-weinsaure Thallium, $C_8H_5TlO_{12}$, krystallinischer Form; dasselbe ist weniger löslich als s neutrale Salz und bildet sehr dünne Prismen.

Beim Erhitzen von Antimonoxyd mit einer Lösung von veifach-weinsaurem Thallium erhält man eine Art Thalliumeinstein, der ziemlich löslich ist und in Nadeln krystallit, die beim Trocknen in der Wärme verwittern.

Traubensaures Salz. Sehr löslich in Wasser, bildet ruppen von Krystallen die prismatisch zu sein scheinen.

Aepfelsaures Salz. Zerfliesslich, schmilzt unter 100°, ystallisirt langsam.

Citronensaures Salz, $C_{12}H_5Tl_3O_{14}$. Sehr zerfliesslich, ystallisirt schwierig in seideglänzenden Warzen, ein wenig lich in Alkohol.

Ameisensaures Salz, C_2HTlO_4. Sehr löslich in Wasser, amilzt unter 100° ohne Zersetzung.

Essigsaures Salz. Zerfliesslich, krystallisirt schwer durch ngsames Verdampfen bei 100°, riecht immer schwach nach sigsäure; sehr löslich in der Wärme in Alkohol und raus beim Erkalten in seideglänzenden Warzen krystallirend.

Valeriansaures Salz. Zeigt die grösste Aehnlichkeit mit m essigsauren.

Benzoësaures Salz. Krystallisirt in perlglänzenden Blättien, ist nicht flüchtig.

Harnsaures Salz. Ausgezeichnet durch eine grosse Unslichkeit.

Pikrinsaures Salz. Krystallisirt in seideglänzenden Blättchen, ähnlich dem pikrinsauren Kali.

Cyanverbindungen. Das Cyanthallium fällt als krystallinischer Niederschlag, wenn man eine concentrirte Lösung von Cyankalium allmählich zu einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Thallium giesst, oder indem man Thalliumoxyd mit Cyanwasserstoffsäure sättigt. Es ist löslich in Wasser und in Alkohol.

Versetzt man eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Thalliumoxyd mit concentrirter Ferrocyankaliumlösung, so erhält man kleine Krystalle von *Ferrocyanthallium*, die in überschüssigem Ferrocyankalium löslich sind.

Das *Schwefelcyanthallium*, $CyTlS_2$, entsteht ebenso bei Anwendung von Schwefelcyankalium und reagirt wie dieses auf die Eisensalze.

Cyansäureverbindung. Dieses Salz, C_2NTlO_2, entsteht leicht in kleinen glänzenden Blättchen durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von cyansaurem Kali mit essigsaurer Thalliumlösung. Es ist löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol.

XXIX.
Ueber die Krystallform einiger Thalliumsalze.

Von

De la Provostaye.

(Compt. rend. t. LV, p. 610.)

Die hier zu beschreibenden Salze sind von F. Kuhlmann, Sohn, dargestellt worden.

Traubensaures Thalliumoxyd. Dasselbe bildet kleine zu Krusten verwachsene Krystalle. Annäherungsweise wurden folgende Winkel gefunden:

$$T : M = 130^0;\ T' : M' = 130^0;\ M : M' = 100^0.$$

Bei neutralem traubensauren Ammoniak ist
$T : M = 130^0\ 15'$; $T' : M' = 130^0\ 15'$; $M : M' = 99^0\ 30'$.

Zweifach-weinsaures Thalliumoxyd bildet kleine sehr plattgedrückte Prismen, die ausserordentlich schwer zu messen sind. Es fand sich:

$h : M = 123^0$. $\quad q : q' = 108-110^0$.
$M : T = 147^0$. $\quad h : q = 125-126^0$.

Diese Beobachtungen sind aber sehr wenig genau, sie schwanken um etwa 2^0.

Zweifach-weinsaures Kali und Ammoniak zeigen davon wenig verschiedene Winkel; bei Vernachlässigung der Minuten hat man:

$h : M = 125^0$. $\quad q : q' = 110^0$.
$M : T = 145^0$. $\quad h : q = 125^0$.

Hiernach scheinen diese Salze isomorph zu sein, was jedoch erst genauere Messungen entscheiden können.

Neutrales weinsaures Thalliumoxyd. Dasselbe scheint eine andere Form als das entsprechende Kali- und Ammoniaksalz zu haben; welche nicht identisch sind. Die folgenden Winkel sind sehr unvollständig bestimmt, weil die Krystalle Zwillinge sind.

$M : M' = 120^0$.
$h : M = 120^0$.
$h : n = 131^0$.
$M : n = 110^0$.

Man könnte diese Winkel mit denen des neutralen weinsauren Kalis und Ammoniaks vergleichen; es zeigt sich jedoch, dass die Form des neutralen weinsauren Thalliumoxyds mit der des ätherweinsauren Kalis am meisten übereinstimmt.

Neutrales weinsaures Thallium.	Aetherweinsaures Kali.
$h = \infty \breve{P} \infty$.	$h = \infty \breve{P} \infty$.
$M = \infty \breve{P} 2$.	$M = \infty \breve{P} 2$.
$n = 2 \breve{P} \infty$.	$n = \breve{P} \infty$.

Neutrales weins. Thallium.

Winkel.	Gefunden.	Berechnet.
$h : n$	$= 131^0$.	$129^0\ 51'$.
$h : M$	$= 120^0$.	$119^0\ 56'$.
$M : M'$	$= 120^0$.	$120^0\ 8'$.
$M : n$	$= 110^0$.	$108^0\ 39'$.

Aetherweins. Kali.

Winkel.	
$h : n$	$= 112^0\ 39'$.
$h : M$	$= 119^0\ 56'$.
$M : M'$	$= 120^0\ 8'$.

Die Axen sind dieselben $a : b : c = 0{,}417 : 1 : 0{,}288$.

Oxalat. Dasselbe krystallisirt in kleinen Blättern, deren entgegengesetzte Flächen fast quadratisch sind. Die Fläche n war zu h unter ungefähr 100^0 geneigt, eine Schätzung, die nur auf 3—4^0 annähernd ist.

Carbonat. Dasselbe bildet dünne, sehr zerbrechliche Blätter, ohne ausgebildete oder mit verbrochenen Enden. Zwei der verticalen Flächen sind breiter und vollkommener als die zwei anderen, welche schief zu einander liegen, streifig sind und unter 128—130^0 zu den ersteren geneigt scheinen.

Das *Acetat* bildet zusammengehäufte Warzen.

Das *Citrat* seideglänzende Warzen.

Das *Sulfocyanür* bildet kleine glänzende Blättchen, welche prismatisch zu sein scheinen, wegen zu geringer Dicke aber nicht gemessen werden konnten.

XXX.
Thallium im Tellur.

Bei der Untersuchuug eines von Herrn Dr. **Marquart** in Bonn bezogenen Tellurs, dessen Spectralreaction ich kennen lernen wollte, fand sich, dass die charakteristische grüne Thalliumlinie auf 117—118^0 der Scala (die Natriumlinie auf 100 gestellt) in ausgezeichnetem Glanz, aber schnell vorübergehend auftrat. Dabei waren das blaue und grüne Feld des Spectrums sehr hell erleuchtet und mit einer grossen Anzahl Linien erfüllt, die ich dem Selen zuschreiben zu müssen glaubte, dessen Anwesenheit durch den Geruch vor dem Löthrohr sich verrieth.

Durch starkes Erhitzen des fraglichen Tellurs in einer Retorte unter halbem Atmosphärendruck erhielt ich so viel eines Sublimats, dass dieses bequem zu mehreren spectroskopischen Prüfungen dienen konnte. Dasselbe bestand aus einer bleigrauen glänzenden Masse, die sich im Spectroskop eben so verhielt wie das ursprüngliche Tellur, nur entfaltete sie die grüne Thalliumlinie noch deutlicher und länger. Die Lichtlinien im Blau und Grün waren aber verwaschener und liessen Zweifel an der Selenreaction. Bei näherer Untersuchung ergab sich, dass diese verwaschenen Linien dem Blei zukamen, wie die Probe des Tellurs auf nassem Wege den Bleigehalt auch unzweifelhaft nachwies.

Durch diesen Umstand zu directem Vergleich der Spectra reinen Selens und reinen Bleis veranlasst, fand sich auch die grosse Aehnlichkeit beider bestätigt. Sie unterscheiden sich jedoch von einander darin, dass die zahlreichen Lichtlinien des Selens im Blau und Grün in fast völlig gleichem Abstand von einander auf einem sehr hell bis 190° erleuchteten Untergrund sich abheben, während die grünen Linien des Bleis zwischen 110 und 123° enge neben einander, von da an in weiteren Abständen liegen und sich aus einem bis 165° wenig erleuchteten Untergrund abheben.

Das von allen fremden Beimengungen befreite Tellur erleuchtete das grüne und blaue Spectralfeld bis etwa 175° sehr hell, ohne deutliche Linien zu geben. Da von letzteren indessen schwache Andeutungen zu sehen sind, so kann man vielleicht in viel höheren Temperaturen, als sie der Bunsen'sche Brenner in dem gewöhnlichen Versuchsverfahren liefert, deutliche Linien erwarten. Ob diess der Fall, denke ich mittelst eines in der Anfertigung begriffenen Apparats später zu prüfen. Werther.

XXXI.
Notizen.

1) Bildung des Oenanthylalkohols.

Nach mancherlei nicht glücklichen Versuchen gelang es J. Bouis und H. Carlot, den Oenanthylalkohol aus dessen Aldehyd darzustellen (*Compt. rend. t. LV, p.* 140).

Reines Oenanthol ($C_{14}H_{14}O_2$) wurde, in Eisessig gelöst, mit Zink im Wasserbade unter einem gewissen Druck digerirt. Das mit Wasser gewaschene Product behandelte man mit zweifach-schwefligsaurem Natron und hierbei blieb eine ölige auf dem Wasser schwimmende Flüssigkeit ungelöst, welche bei 180° kochte und angenehmen Fruchtgeruch besass. Die Zusammensetzung derselben war die des *essigsauren Oenanthyläthers*, $C_{14}H_{15}O, C_4H_3O_3$, und diess bewies auch ihre Zersetzung durch Kali. Hierbei bildeten sich essigsaures Kali und *Oenanthylalkohol*, dessen Eigenschaften folgende sind:

Er ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von einem Siedepunkt = 165° ca. und dem Caprylalkohol ähnlich im Geruch. Seine Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_2$ bewährt sich durch die seiner Derivate.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich unter leichter Färbung. Die Lösung wird durch Wasser nicht gefällt und giebt mit Basen Salze, unter denen das des Baryts, $\dot{B}aC_{14}H_{15}O, S_2O_6$, glimmerige bei 100° beständige Schuppen, die des Kalks und Kalis in Wasser und Alkohol gleich löslich sind.

Destillirt man den Oenanthylalkohol mit geschmolzenem Chlorzink, so erhält man eine leichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die unter 100° siedet, aus $C_{14}H_{14}$ besteht, also *Oenanthylen* ist.

Die vorstehenden Versuche sind ein weiterer Beleg für die neuerdings mehrfach angewandte Methode der directen Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen.

2) Ueber Acetylen und Bromacetylen.

Wenn nach Reboul (*Compt. rend. t. LV, p.* 136) Bromäthylenbromür, $C_4H_3Br_3$, mit einer kochenden weingeistigen Kalilösung unter Ausschluss der Luft behandelt wird, so entsteht ausser dem zweifach-gebromten Aethylen, $C_4{H_2 \atop Br_2}$, ein Gasgemenge von Acetylen und Bromacetylen:

$$C_4H_3Br_3 - HBr = C_4{H_2 \atop Br_2}\,;\ C_4H_2Br_2 - HBr = C_4HBr;$$

$$C_4H_3Br_3 - (HBr + Br_2) = C_4H_2.$$

Man leitet das Gas durch einige mit Wasser und Kohlensäuregas gefüllte Waschapparate, sammelt es über Quecksilber und lässt schliesslich durch schnelles Schütteln mit einer wässrigen Kalilösung die Kohlensäure daraus absorbiren. Das rückständige Gas ist ein Gemisch von etwa 40 p.C. Bromacetylen mit 60 p.C. Acetylen und zeichnet sich aus durch die grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, in welehem es mit Detonation verbrennt. An der Luft phosphorescirt es und bildet weisse stark riechende Dämpfe (HBr). Von Brom wird es völlig verschluckt und bildet $C_4H_2Br_4$ und C_4HBr_5, während Acetylen allein nur $C_4H_2Br_4$ geben würde.

Behandelt man das Gas mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, so erhält man den bekannten rothen Niederschlag von Acetylenkupfer $C_4HBr + 3\dot{C}u = C_4HCu_2 + CuBr + 3\dot{C}u$), indem alles Gas in diese Verbindung übergeht. Daher kann man auf diese Weise in kurzer Zeit reichliche Mengen Acetylen darstellen, welches nur Spuren einer gebromten Verbindung noch enthält. Dieses Acetylen hat zwar im Allgemeinen die Eigenschaft des von Berthelot beschriebenen, aber es giebt mit Brom ausser $C_4H_2Br_4$ noch etwa 6—8 p.C. einer krystallisirten Verbindung C_4HBr_3.

Es ist dem Verf. bis jetzt nicht gelungen, das Bromacetylen C_4HBr frei von Acetylen zu erhalten. Wenn man das in den oben erwähnten Wassergefässen abgesetzte Liquidum — eine Lösung von Bromacetylen und Acetylen in Aethylenbibromid — in kleinen mit Kohlensäure gefüllten Retorten destillirt, so geht bei etwa 80° ein Gas fort, wel-

ches, von Kohlensäure befreit, an der Luft sich von selbst entzündet und mit Purpurflamme verbrennt. Dieses enthält etwa 84—85 p.C. Bromacetylen, verdichtet sich durch einen Druck von etwa 3 Atmosphären, löst sich ziemlich in Wasser und sehr leicht in Aethylenbibromid.

Die Eigenschaft dieses gebromten Kohlenwasserstoffs, sich von selbst zu entzünden, ist höchst auffallend, da der Kohlenwasserstoff, aus dem das Bromproduct entstand, dieselbe nicht besitzt.

Der Versuch, aus dem zweifach-gebromten Bromäthylen $C_4\left.\begin{matrix}H_2\\Br_2\end{matrix}\right\}Br_2$ das Bromacetylen rein zu erhalten ($C_4H_2Br_4 - (HBr + Br_2) = C_4HBr$) glückte auch nicht vollständig. Indess enthielt das so bereitete Gas so wenig Acetylen beigemengt, dass es wie das zuletzt erwähnte sich von selbst an der Luft entzündete.

---

3) Ueber Amylwasserstoff und Amylen.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodwasserstoffallyl hatte Würtz (s. dies. Journ. LXXXVII, 54) Kohlenwasserstoffe gewonnen, welche er als Amylwasserstoff und Amylen betrachtet. Dagegen erhebt Berthelot (*Compt. rend. t. LIV, p.* 568) Bedenken, insofern durch directe Addition zweier oder mehrerer Kohlenwasserstoffe dargestellte Verbindungen darum noch nicht mit einem anderen bekannten identisch seien, weil sie dessen Zusammensetzung besitzen. Die grosse Anzahl metamerer Körper lehre diess hinreichend.

Den von Würtz sogenannten Amylwasserstoff betrachtet der Verf. als Aethylpropyl, $C_4H_5, C_6H_7 = C_{10}H_{12}$. Dafür sprechen sowohl die Art seiner Entstehung, wie auch der mit der Theorie übereinstimmende Siedepunkt und seine sonstigen Eigenschaften.

Den von Würtz Amylen genannten Kohlenwasserstoff sieht der Verf. als Aethylallyl, $C_4H_5, C_6H_5 = C_{10}H_{10}$, an. Dafür sprechen ebenfalls seine Entstehungsweise, seine Dampfdichte und sein Siedepunkt.

Bevor also nicht anderweitig, z. B. durch Umwandlung
Amylalkohol, die Identität der genannten Stoffe mit
mylwasserstoff und Amylen nachgewiesen sei, müsse man
e als complexe Verbindungen ansehen. Dergleichen wür-
m sich vom theoretischen Standpunkt aus z. B. vierzehn
omere von der Zusammensetzung des Amylens mit nahezu
eichen Eigenschaften vorhersagen lassen.

Auf diese Einwände Berthelot's antwortet Würtz
'ompt. rend. t. LIV, p. 612): dass das von ihm aus Zink-
hyl und Jodallyl dargestellte Product $C_{10}H_{10}$ nicht nur
e Zusammensetzung, sondern auch Dampfdichte und Siede-
unkt des Amylens besitze, dass es sich mit Brom zu einer
erbindung von hohem Siedepunkt vereinige und daher mit
echt als Amylen betrachtet worden sei. Gleichwohl habe
auch schon damals bemerkt: „jene Reactionen werfen
ragen über Isomerien auf, welche grosses Interesse dar-
ieten würden, wenn man sie auf experimentellem Wege
sen könnte". Die weitere Discussion hierüber verschiebt
V. bis auf Beendigung seiner Versuche.

---

4) Neue Methode der Analyse organischer Stoffe.

Die Unmöglichkeit der directen quantitativen Ermitte-
ng des Sauerstoffs in organischen Körpern hat E. J. Mau-
ené (*Compt. rend. t. LV, p.* 432) durch ein einfacheres
erfahren zu beseitigen versucht, als das von Baumhauer
rgeschlagene ist.

Indem er nämlich die Verbrennung auf Kosten des
uerstoffs von Bleioxyd, nicht von Kupferoxyd, bewerk-
elligt, berechnet er aus dem reducirten Blei mit Hinzu-
ehung der übrigen Verbrennungsproducte den Gehalt der
rbrannten Substanz an Sauerstoff. Dieser muss natürlich
eich dem in der gewogenen Kohlensäure + dem im ge-
ogenen Wasser, minus dem an das reducirte Blei zu Oxyd
bunden gewesenen sein. Bezeichnen wir daher mit a die
i der Analyse erhaltene Menge Wasser, mit b die erhal-

tene Menge Kohlensäure und mit c die erhaltene Menge Blei, so ist die erhaltene Menge Sauerstoff S

$$S = a.\frac{8}{9} + b.\frac{8}{11} - c.\frac{8}{103,5}$$

und wenn der Werth für S berechnet ist, so besitzt man in den Werthen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff eine Controle für die zur Analyse abgewogene Menge der Substanz aus den 4 Gleichungen für Kohlenstoff $= b.\frac{3}{11}$, für Wasserstoff $= a.\frac{1}{9}$, für Sauerstoff die obige und für die angewandte Substanz $A = a.\frac{1}{9} + b.\frac{3}{11} + S$ lässt sich irgend eine Dreizahl wählen, um unter Vernachlässigung der einen unsichersten die Berechnung der übrigen auszuführen.

Um nun die Bestimmung des bei der Analyse entstehenden Bleis genau zu vollführen, vermischt der Verf. die zur Verbrennung dienende Bleiglätte (besser wäre wohl reineres Bleioxyd) mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts phosphorsauren Kalks, bringt nach der Verbrennung den Inhalt der Röhre mit dem doppelten Gewicht reiner Bleiglätte in einen mit Kalkphosphat ausgekleideten Tiegel und erhitzt bis zum Schmelzen. Der Bleiregulus wird gewogen.

Für die stickstoffhaltigen Substanzen liefert jene Methode den Stickstoff aus der Differenz zwischen dem Gewicht der verbrannten Substanz und dem des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs. Bestimmt man aber den Stickstoff ausserdem, so besitzt man 5 Gleichungen, von denen die geeignetsten zur Controle der anderen dienen können.

Der Verf. bemerkt, dass er nur sehr wenige stickstoffhaltige Körper analysirt habe, und darum in Bezug darauf etwas zurückhaltend sein müsse, dass aber die Analyse der stickstofffreien sich sehr leicht und genau ausführen lasse.

5) Ueber die Darstellung einiger geschwefelten Aetherarten.

Zur Bereitung des Schwefeläthyls, Mercaptans, Schwe-
cyanwasserstoffäthyls und dergleichen bedient sich E. Bau-
'imont (*Compt. rend. t. LIV*, *p.* 616) anstatt des Chloräthyls
t grösserem Vortheil des Jodäthyls.

Die Bereitung des Schwefeläthyls geschieht durch all-
ihliches Eintragen von Jodäthyl in eine weingeistige Lö-
ng von Schwefelkalium (Monosulfuret), die sich in einer
oulirten Retorte mit stark abzukühlender Vorlage befin-
t. Es ist zweckmässig, etwas weniger als 1 Aeq. Jod-
ıyl auf 1 Aeq. KS zu nehmen und die sich heftig er-
irmende Flüssigkeit nach jeder eingetragenen Portion
eder abkühlen zu lassen. Zuletzt destillirt man im Was-
rbade, schüttelt das Destillat mit Wasser und sondert auf
aem Scheidetrichter das Wasser vom Schwefeläthyl, wel-
es schliesslich über Chlorcalcium entwässert und rectifi-
rt wird. Sämmtliches Jod erhält man in Gestalt von Jod-
lium wieder.

Auf ähnliche Weise erhält man Mercaptan und Schwe-
lcyanäthyl, letzteres, indem eine heisse Lösung von Schwe-
lcyankalium in Weingeist mit Jodäthyl behandelt wird.
a das Schwefelcyanäthyl nur wenig schwerer als Wasser
:, so schüttelt man es mit concentrirter Kochsalzlösung
ıd trennt ebenfalls durch den Scheidetrichter. Das Schwe-
lcyanäthyl destillirt bei 146°.

Auch bei der Zersetzung einer mit Schwefelkohlen-
off gesättigten verdünnten weingeistigen Lösung von Ein-
ch-Schwefelkalium durch Jodäthyl ist Wärme anzuwenden
ıs Schwefelkohlenstoff-Schwefeläthyl, $C_8H_{10}S_2, C_2S_4$, schüt-
lt man mit dem sechsfachen Volum Wasser, decantirt,
ocknet über Chlorcalcium und rectificirt es bei 240°.

Methyljodür verhält sich ebenso wie Jodäthyl, und man
nn mittelst desselben die entsprechenden Methylverbin-
ngen darstellen; nur müssen die betreffenden Salze oder
kaliverbindungen in Holzgeist nicht in Alkohol gelöst
n, denn es scheinen sonst gemischte Aetherarten zu
tstehen.

6) Die Oxydationsproducte des Schwefeläthylens.

In früheren Versuchen hatte J. F. **Crafts** beobachtet, dass das Schwefeläthylenbibromid, $C_4H_4S_2Br_2$, sich mit Wasser in Schwefeläthylenoxyd, $C_4H_4S_2O_2$, umsetze (s. dies. Journ. LXXXVI, 429). Dieselbe Oxydation kann man auch an dem Schwefeläthylen direct durch Salpetersäure bewerkstelligen (*Compt. rend. t. LV, p.* 332). Es bildet sich kein anderes Oxyd sofern man nicht die Temperatur 100° wesentlich überschreitet.

Völlig rein erhält man die Verbindung, wenn Schwefeläthylen in kleinen Antheilen zu rauchender Salpetersäure gesetzt, die Flüssigkeit nach vollendeter Einwirkung im Wasserbade verdampft und der krystallisirte Rückstand mit etwas Wasser und nachher mit Weingeist gewaschen wird.

Das so bereitete Oxyd $C_4H_4S_2O_2$ krystallisirt aus Wasser in Rhomboëdern von etwa 73°, verbindet sich nicht mit Säuren und wird durch Ammoniak nicht angegriffen, durch Kalilauge dagegen in Schwefeläthylen und braune harzige Materien zersetzt.

Es giebt noch ein zweites Oxyd des Schwefeläthylens, nämlich $C_4H_4S_2O_4$. Dieses bildet sich, wenn man das erste Oxyd mit rauchender Salpetersäure bis 150° erhitzt und vor gänzlich vollendeter Oxydation aufhört zu erhitzen. Wenn die Flüssigkeit eine namhafte Menge Untersalpetersäure gelöst hat, scheiden sich Krystallaggregate des zweiten Oxyds aus. Die davon abgegossene in viel Wasser eingetragene Flüssigkeit giebt noch etwas dieses Oxyds und die ganze Ausbeute daran wäscht man mit heissem Wasser aus. Die salpetersaure Lösung sammt Waschwasser enthält etwas vom ersten Oxyd und eine Spur Schwefelsäure.

Die Krystalle des zweiten Oxydes, selbst wenn sie mit heissem Wasser lange Zeit hindurch gewaschen sind, tragen dennoch immer eine kleine Verunreinigung von dem ersten Oxyd, wovon man sie nur durch Lösen im ersten Hydrat der Salpetersäure und Ausfällen mittelst Wassers befreien kann. Sie sind in Wasser, selbst kochendem, völlig unlöslich, in gewöhnlicher Salpetersäure nur wenig löslich. In Kalilauge lösen sie sich ohne Schwärzung, verändern sich

aber dabei in eine schwache Säure, welche durch andere Säuren nicht wieder unlöslich gefällt wird.

Wenn bei der Darstellung des zweiten Oxyds die Erhitzung zu lange fortgesetzt oder über 150° gesteigert wird, so zersetzen sich die anfangs gebildeten Krystalle in Kohlensäure und Schwefelsäure, aber nur sehr langsam.

---

7) Geschwefelte Harnstoffe.

Wenn Schwefelcyanäthyl der Einwirkung des Ammoniaks unterworfen wird, so erhält man nach Jeanjean (*Compt. rend. t. LV, p.* 330) je nach der Anwendung von viel oder wenig, trocknem oder feuchtem Alkali verschiedene Zersetzungsproducte.

Behandelt man Schwefelcyanäthyl mit Ueberschuss gewöhnlichen Ammoniaks, kalt oder heiss, so bilden sich allmählich oder augenblicklich schwarze humusartige Producte.

Erhitzt man mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss, so ist in der Lösung gewöhnlicher Harnstoff und unlöslich scheidet sich das ölartige Aethylbisulfid aus:

$$2.C_6H_5NS_2 + 2.NH_4 = C_2O_2H_4N_2 + 2.C_4H_5S_2 + NH_4Cy.$$

In der Mutterlauge des krystallisirten Harnstoffs findet sich ameisensaures Ammoniak, das Umwandlungsproduct des Cyanammoniums.

Lässt man trocknes Ammoniakgas auf Schwefelcyanäthyl wirken, dann entsteht ein wenig *geschwefelter Aethylharnstoff*, $C_6H_8N_2S_2 = C_2S_2N_2H_3(C_4H_5)$, d. h. ein Harnstoff, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel und 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl ersetzt sind.

Aethylamin liefert mit Schwefelcyanäthyl wahrscheinlich Biäthylharnstoff. Mit Schwefelcyanmethyl erhält man ganz analoge Producte durch Ammoniak wie mit Schwefelcyanäthyl.

---

8) Farbstoffe aus Naphtalin.

Wenn nach Carey Lea (Sillim. Amer. Journ. XXXIII No. 98. p. 229) in eine kochende Lösung von Zinnchlorür in starkem Aetznatron einige Milligrammen Binitronaphtalin eingetragen werden, so bildet sich eine schwärzlich blaue klare Lösung, die einen Stich ins Grüne hat. Giesst man diese in sehr viel Wasser, so entsteht eine prächtig purpurrothe Flüssigkeit mit grossem Färbevermögen. Zeuge von Wolle oder Seide nehmen in der schwärzlichblauen Lösung diese Farbe an und ändern dieselbe, wenn sie mit viel Wasser gewaschen werden, ebenfalls in Purpur um. Die purpurfarbigen Zeuge widerstehen heissem Wasser und verdünnten Säuren, werden in Seifenwasser lebhafter und halten sich in diffusem Licht, aber sie verbleichen im Sonnenlicht.

Wird mehr Binitronaphtalin als 1 Th. auf etwa 200 Th. des reducirenden Mittels angewendet, so entsteht eine grüne, olivenfarbige oder braune Lösung und diese geht in viel Wasser in eine dunkelpurpurfarbene, lila, lilabraune, grüne oder olivenfarbige über. Aehnliches Resultat ergiebt sich dann beim Färben von Zeugen.

Einen festen Purpurfarbstoff kann man auf diese Weise nicht erhalten, und es ist daher fraglich, ob der in Lösung befindliche identisch ist mit dem, welcher von anderen Chemikern fest dargestellt ist.

9) Analyse des Orthits.

In den Syenit- oder Porphyr-Gesteinen an der Küste von Swampscot, Massach., finden sich nach D. M. Balch (Sill. Journ. (2.) XXIII. No. 99. p. 348) kleine Mengen von Orthit, eingebettet im Quarz und Feldspath, welche das Gestein aderartig durchsetzen.

Der Orthit bildet hier niemals krystallisirte, sondern nur amorphe schwarze Massen, die bisweilen von einem rothen Anflug, Eisenoxyd und Ceroxyd, umgeben sind. Spec. Gew. 3,69—3,71 bei + 18° C. Harzglänzend, bisweilen glasglänzend. Strich grau. In dünnen Splittern vor dem

Löthrohr zu einem blasigen Glas schmelzbar. Mit Soda Manganreaction. Die Boraxperle heiss roth, kalt gelb. Ungeglüht durch Salzsäure zersetzbar, geglüht nicht im geringsten.

Das bei 110° C. getrocknete Mineralpulver verlor beim Glühen 1,49 p.C. und bestand aus:

$\ddot{\text{Si}}$	33,31	32,94
$\dddot{\text{Al}}$	14,73	33,60 $\left\{\begin{matrix}\dddot{\text{Al}}\\ \dddot{\overline{\text{Fe}}}\end{matrix}\right.$
$\dot{\text{Fe}}$	15,82	
$\dot{\text{Ce}}$	21,94	20,71
$\dot{\text{Y}}$	1,32	1,32
$\dot{\text{Ca}}$	7,85	7,87
$\dot{\text{Mg}}$	1,25	1,47
$\dot{\text{H}}$	1,49	1,49
$\dot{\text{Na}}$	unbestimmt	
	97,71	99,40

In der einen Analyse ist alles Eisen als Oxydul, in der anderen als Oxyd angegeben, in dem Mineral selbst ist es gewöhnlich sowohl als Oxydul wie auch als Oxyd vorhanden.

Die Analysen führte der Verf. so aus, dass er das Mineral durch Salzsäure und etwas Salpetersäure zerlegte und die Kieselsäure wie gewöhnlich abschied. Die Lösung wurde mit Ammoniak gefällt, im Filtrat der Kalk durch Oxalsäure und später die Magnesia wie bekannt bestimmt. Den gewaschenen Niederschlag digerirte er mit Oxalsäure, um Eisenoxyd und Thonerde auszuziehen, und trennte das eine Mal beide von einander durch Kali, das andere Mal bestimmte er sie zusammen. Den Rückstand, Ceroxyd und Yttererde, schied er nach H. Rose mittelst zweifach-schwefelsauren Kalis.

---

10) Ein neues Metall im Platin vom Rogue-Fluss in Oregon.

In dem gediegenen Platin der genannten Fundstätte soll nach C. F. Chandler (Sillim. Amer. Journ. (2.) XXIII. No. 99. p. 351) ein neues Metall enthalten sein, dessen Charakteristik jedoch noch sehr dürftig ausgefallen ist, da der

Verf. nur mit wenigen Grammen des Erzes arbeitete und die Beimengung eine geringe zu sein scheint.

Bei der Behandlung des Erzes mit Salzsäure erhielt der Verf. eine Lösung, welche mit Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag gab. Dieser löste sich in Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsauren Kalis leicht auf und aus der Lösung fällte Zink Metallflittern, dem Zinn ähnlich, welche sich leicht in heisser Salzsäure lösten, aber ohne Wirkung auf Quecksilberchlorid waren. Die erkaltende salzsaure Lösung setzte kleine Krystalle ab.

Dieses neue Metall scheint dasselbe zu sein, welches Genth als einen Bestandtheil des californischen Platins anmeldete (Sillim. Journ. (2.) XV. 246). Er beschreibt es als hämmerbar, vor dem Löthrohr leicht schmelzbar und sich mit einem schwarzen Oxyd überziehend, welches in der Boraxperle sich farblos löst und erkaltet opalisirt. In heisser Salzsäure und in Salpetersäure giebt es Lösungen, die durch Schwefelwasserstoff braun fallen.

11) Cäsium und Rubidium im Triphylin.

Die Anwesenheit dieser beiden Metalle fand E. W. Blake jun. (Sill. Joun. (2.) XXXIII. No. 98. 274) auch im Triphylin, dessen Gehalt an Alkalichloriden in folgendem Verhältniss zu einander stand:

Chlorlithium	40,98
Chlornatrium	50,04
Chlorkalium	9,29
Chlorcäsium	0,11
Chlorrubidium	0,18

Der Betrag der beiden Metalle ist nur ein geringer, und die Methode der Scheidung vom Kaliumplatinchlorid ist eine nicht ganz genaue.

12) Thallium.

Das in neuester Zeit von Crookes und Lamy entdeckte Thallium ist auch in dem Selen haltenden Kammerschlamme der Ockerschen Schwefelsäurefabrik nachgewiesen. Durch die Handlung C. Lattmann & Co. zu Goslar ist dieser Schlamm käuflich zu beziehen. Knocke.

XXXII.
Untersuchung einiger neuer russischer Mineralien.

Von
R. Hermann.

1) Ueber Planerit, ein neues Mineral.

Dieses Mineral wurde vom Hrn. Obristlieutenant Pla-
›r, Director der Kupferhütte von Gumeschefsk am Ural,
f der dortigen Kupfergrube gefunden und zur näheren
ntersuchung nach Moskau geschickt. Da sich dasselbe
s neu herausstellte, so habe ich es nach seinem Entdecker,
›m als eifrigen Mineralogen bekannten Hrn. Obristlieute-
ınt Planer, *Planerit* benannt.

Die mir von meinem verehrten Freunde Hrn. Dr. Auer-
ach zur Untersuchung übergebenen Exemplare bestanden
ıs einem zerfressenen quarzigen Gesteine, dessen Klüfte
it dünnen Schichten eines grünen Minerals, des eigent-
›hen Planerits, überzogen waren. Auf den der Luft aus-
›setzt gewesenen Stellen hatte der Planerit eine oliven-
:üne Farbe. Wenn man aber die Stücke zerschlug, so
ıigte das im Gestein eingeschlossene Mineral eine rein
angrüne Farbe. Dieser Unterschied in der Farbe kommt
ıher, dass das im frischen Minerale enthaltene Eisenoxy-
ıl sich an der Luft in Oxyd umwandelt und dabei die
ırbe verändert. Dieselbe Erscheinung kann man bei allen
senoxyd enthaltenden natürlichen Thonerde-Phosphaten
obachten und hierauf beruht offenbar auch die Farben-
ränderung, die der Türkis zu seinem grossen Nachtheile
:t der Zeit erleidet.

Der Planerit bildet, wie gesagt, dünne, traubige Ueber-
ge auf Quarz. Die Structur des Minerals erscheint unter
r Lupe kryptokrystallinisch; die Oberfläche der Schich-
ı ist drusig, der Bruch versteckt fasrig. Das Mineral ist
ıtt, unter der Lupe schimmernd. Strich und Pulver grün-

lichweiss. An den Kanten durchscheinend. Härte 5. Spec. Gew. 2,65.

Im Kolben erhitzt, decrepitirt das Mineral, färbt sich grau und giebt viel Wasser, das auf Reagens-Papiere ohne Wirkung ist. In Borax löst sich das Mineral leicht auf und giebt ein von Kupfer gefärbtes Glas.

Von Säuren wird das Pulver des Minerals nur wenig angegriffen, dagegen wird es beim Kochen mit Natronlauge leicht zersetzt. Es bleibt dabei ein brauner Rückstand, der aus einem Gemenge von Kupferoxyd und Eisenoxyd besteht. Salmiak schlägt aus der Lösung des Minerals in Natronlauge phosphorsaure Thonerde nieder. Uebersäuert man dagegen diese Lösung mit Salpetersäure und versetzt man sie hierauf mit molybdänsaurem Ammoniak, so entsteht ein starker gelber Niederschlag von phosphorsaurer Molybdänsäure.

Die Zerlegung des Minerals wurde nach der Methode von Fuchs bewirkt, indem das in Natronlauge gelöste Mineral mit Kiesellösung versetzt und dadurch die Thonerde ausgefällt wurde. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure in Ueberschuss versetzt und eingedampft. Die dadurch von Kieselsäure befreite Salzmasse wurde in Wasser gelöst und durch eine Mischung von Chlormagnesium und Ammoniak die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-magnesia gefällt.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff.	Gef.	Angenommen.
Phosphorsäure	33,94	19,02	19,56	20
Thonerde	37,48	17,50	18,00	18
Kupferoxyd	3,72	0,75 } 1,53	1,57	1,5
Eisenoxydul	3,52	0,78 }		
Wasser	20,93	18,60	19,16	19,5
	99,59			

Der Planerit wäre demnach $4(\ddot{\text{Al}}_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}_2 + 9\dot{\text{H}}) + 3(\dot{\text{Cu}}\dot{\text{Fe}})\dot{\text{H}}$.

Die Proportion von Thonerde und Phosphorsäure ist also im Planerit ganz dieselbe wie im Wawellit, dagegen enthält der Planerit nur 9 Atome Wasser, während der Wawellit 12 Atome enthält. Ausserdem ist der Planerit ausgezeichnet durch seinen grossen Gehalt an Kupferoxyd- und Eisenoxydulhydrat. Letztere Verbindung gehört über-

ens nicht wesentlich zur Mischung des Minerals; sie ist ls accessorisch zu betrachten und kommt in vielen natürlichen Thonerde-Phosphaten vor, namentlich im Türkis oder Kalait, im Peganit und Fischerit. Die Zusammensetzung les Planerits ist aber besonders desshalb interessant, weil n diesem Mineral die Quantität des accessorischen Moleküls o bedeutend ist, dass sich seine Natur deutlich als $(\dot{C}u, \dot{F}e)\dot{H}$ rkennen liess, was bei den anderen natürlichen Thonerde-Phosphaten, wegen seiner zu geringen Menge, bisher nicht nöglich war.

Die Zusammensetzung der natürlichen Thonerde-Phoshate kann demnach durch folgende Formeln ausgedrückt verden:

Wawellit $\overline{\dddot{A}}l_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2 + 12\dot{H}$.

Fluorhaltiger Wawellit $9(\overline{\dddot{A}}l_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2 + 12\dot{H}) + Al_2Fl_3$.

$$
\left.\begin{array}{ll}
\text{Planerit} & 4(\overline{\dddot{A}}l_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2 + 9\dot{H}) + 3\,.\,\dot{R}\dot{H} \\
\text{Kalait} & (\overline{\dddot{A}}l_2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 5\dot{H}) + n\,.\,\dot{R}\dot{H} \\
\text{Peganit} & (\overline{\dddot{A}}l_2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 6\dot{H}) + n\,.\,\dot{R}\dot{H} \\
\text{Fischerit} & (\overline{\dddot{A}}l_2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 8\dot{H}) + n\,.\,\dot{R}\dot{H}
\end{array}\right\} \dot{R} = (\dot{C}u, \dot{F}e).
$$

---

b) Ueber das Vorkommen von Kupfferit im Ilmengebirge, sowie über die Zusammensetzung des Kokscharowits.

Ueber Kupfferit.

Vor einigen Jahren schickte mir Herr Capitän K. D. Romanowsky, Aufseher der Mineralgruben von Miask, ein Mineral aus dem Jlmengebirge zu näherer Untersuchung, von dem er glaubte, dass es seinem Löthrohrverhalten zufolge neu sein dürfte. Bei der Analyse ergab es sich, dass dieses Mineral ein chromhaltiger Strahlstein war. Ich habe die Zusammensetzung dieses Minerals bisher nicht mitgetheilt, obgleich dieselbe in der That eigenthümlich war; ich scheute mich aber, dasselbe als ein neues Mineral zu bezeichnen, da es immerhin möglich war, dass sein Chromgehalt bloss durch örtliche Verhältnisse veranlasst sein konnte.

Da der Kupfferit Chromoxyd enthält, so ist er als eine besondere Species zu betrachten und könnte als Chrom-Amphibol bezeichnet werden.*) Beim Kokscharowit dagegen kommt noch ein besonderer Umstand in Betracht. Er enthält zwar als einatomige Basen vorzugsweise Kalk und Magnesia und würde daher als Tremolit zu bezeichnen sein. Aber ausser diesen beiden Basen sind noch 18 p.C. Thonerde im Kokscharowit enthalten. Welche Rolle spielt diese grosse Menge von Thonerde? Soll man annehmen, wie diess bisher allerdings von der Mehrzahl der Chemiker geschieht, dass die Thonerde in den Pyroxenen Kieselerde vertrete, so erhält man eine Sauerstoff-Proportion von $\dot{R} : (\dddot{R} + \ddot{Si}) = 1 : 2{,}97$; nimmt man dagegen an, dass $\dddot{R}$ 3 Atome $\dot{R}$ vertrete, so erhält man die Proportion von $(\dot{R} + \dddot{R}) : \ddot{Si} = 1 : 1{,}21$. Weder die eine noch die andere Proportion entspricht der gewöhnlichen Sauerstoff-Proportion der Augite und Amphibole von 1 : 2 oder 1 : 2,25.

Um mich kurz zu fassen, muss ich sagen, dass ich annehme, dass in den Pyroxenen $\dddot{R}$ 3 Atome $\dot{R}$ vertrete, und dass die Schwankungen der Mischung in den Sauerstoff-Proportionen von $(\dddot{R} + \dot{R}) : \ddot{Si}$, wie in den Feldspathen, Skapolithen, Glimmern, Chloriten u. s. w. daher komme, dass zwei Moleküle von verschiedenem Gehalt an Kieselsäure, aber gleicher Form, zusammenkrystallisiren. In den Pyroxenen besteht das Molekül *a* aus $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$ und das Molekül *b* aus $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}_3$.

Der Kupfferit enthält, wie die meisten Augite und Amphibole, eine gleiche Anzahl beider Moleküle, seine Formel wäre also $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}_3$, seine berechnete Sauerstoff-Proportion wäre daher = 1 : 2; gefunden wurde dieselbe = 1 : 2,02. Der ilmenische Kupfferit hönnte daher als einfach Chrom-Amphibol bezeichnet werden. Der Kokscharowit dagegen enthält 9 Atome $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$ gegen 1 Atom

*) Auch ist der überwiegende Gehalt des ilmenischen Kupfferits an Talkerde zu berücksichtigen. In dieser Hinsicht könnte er auch als ein Enstatit von der Form des Amphibols charakterisirt werden.

$(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i_3$. Diese Zusammensetzung erfordert eine Sauerstoff-Proportion von $(\dot{R} + \dddot{R}) : \ddot{S}i = 1 : 1{,}20$; gefunden wurde $1 : 1{,}21$.

Der Kokscharowit wäre daher $\frac{1}{6}$ Tremolit.

---

3) Ueber einen neuen Bagrationit.

Im Jahre 1845 fand der Fürst P. R. Bagration zu Achmatowsk einen Krystall, welcher von v. Kokscharoff näher untersucht und wegen seiner eigenthümlichen Form Bagrationit benannt wurde. Leider war die Menge des Minerals zu gering, um damit eine Analyse anstellen zu können, doch liess sich nachweisen, dass das Mineral ein Silicat von Ceroxydul enthielt und ein spec. Gew. hatte, das anfänglich zu 4,115, später zu 3,84 bestimmt wurde.

Die Form des Bagrationits war monoklinoëdrisch; sie musste daher zu jener Zeit für eigenthümlich gehalten werden, da damals der Allanit für triklinoëdrisch, der Cerin und Orthit dagegen für rhombisch galten. Erst später zeigte es sich, dass die Form aller dieser Mineralien gleich sei und mit der des Epidots übereinstimme. v. Kokscharoff ist daher gegenwärtig der Ansicht, dass der Bagrationit eine Varietät des Orthits sei, die sich durch ihre symmetrische Form auszeichne und in dieser Beziehung mit dem Bucklandit von Achmatowsk Aehnlichkeit habe; während die Krystalle der anderen Mineralien von dem Typus der Epidote stets in der Richtung der Orthodiagonale verlängert sind.

Kürzlich kam mir ein Mineral von Achmatowsk unter die Hände, welches die Form des Bucklandits hatte, sich aber durch einen Gehalt von Ceroxydul auszeichnete. Dieses Mineral konnte daher kein Bucklandit sein; dasselbe konnte aber auch nicht als Orthit bezeichnet werden, weil sein Gehalt an Ceroxydul viel geringer war als in den Orthiten. Ich werde dieses Mineral an die Stelle des als Orthit geltenden älteren Minerals setzen und mit *Bagrationit* bezeichnen.

Dieser neue Bagrationit hat die Form des Bucklandits von Achmatowsk. Die Krystalle zeigten die Combination +P(n); ∞P(z); (P∞)(o); +2P(q); —P(d); oP(M). Von diesen Flächen waren n, z, o, q vorwaltend, d und M untergeordnet als Abstumpfungen. Farbe schwarz. Die meisten Flächen wenig glänzend, mit Ausnahme der Basis M, welche Fläche starken Glanz zeigte, von einem in den Metallglanz geneigten Glasglanz. Bruch dicht, kleinmuschlig und glänzend. Schwach an den Kanten durchscheinend. Härte 6,5. Spec. Gew. 3,46.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

Kieselsäure	39,37
Titansäure	0,90
Thonerde	20,19
Eisenoxyd	9,82
Eisenoxydul	3,82
Lathanoxyd, Ceroxydul, Didymoxyd	3,60
Kalk	18,00
Talkerde	1,98
Wasser	1,60
	99,28

Dabei wäre zu bemerken, dass die Titansäure von Sphen herrührt, der mit dem Minerale zusammen vorkommt und auch dem untersuchten Krystall von Bagrationit fein eingesprengt war. Man muss daher die Titansäure mit ihrem Aequivalente von 0,49 Kieselsäure und 0,63 Kalk von obiger Mischung abziehen und erhält dann als Mischung des reinen Bagrationits folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	38,88	20,20
Thonerde	20,19	9,43
Eisenoxyd	9,82	2,94
Eisenoxydul	3,82	0,85
Lanthanoxyd, Ceroxydul, Didymoxyd	3,60	0,53
Kalk	17,37	4,94
Talkerde	1,98	0,78
Wasser	1,60	1,42
	97,26	

Eine solche Mischung entspricht einer Verbindung von 5 Atomen Bucklandit und 1 Atom Uralorthit. Legt man nämlich der Berechnung, nach dieser Proportion, die von

ımmelsberg und mir gefundene Zusammensetzung der nannten Mineralien zu Grunde, so erhält man als Mischung s Bagrationits:

Kieselsäure	37,65
Thonerde	20,10
Eisenoxyd	8,85
Eisenoxydul	6,01
Lanthanoxyd, Ceroxydul, Didymoxyd	3,74
Kalk	20,66
Magnesia	1,07
Wasser	1,92
	100,00

Die Zusammensetzung des Bagrationits entspricht demch der Formel $(6(\dot{R}\dddot{\mathrm{R}})_2\ddot{Si} + \dot{\mathrm{H}}) + 5(6(\dot{R}\dddot{\mathrm{R}})_2\ddot{Si} + \dot{R}\dot{\mathrm{H}})$. Der ıgrationit entstand demnach durch Zusammenkrystallisiren ın Uralorthit und Bucklandit und erinnert an manche pidotkrystalle von Sillböhle in Finnland, die durch Zummenkrystallisiren von Orthit und Pistazit entstanden.

XXXIII.

eber die Zusammensetzung des Samarskits.

Von

H. Rose.

ı. d. Monatsber. der Kgl. Preuss. Akademie d. Wissensch. zu Berlin. November 1862.)

Die vielen Analysen, welche in meinem Laboratorium ɔn diesem merkwürdigen Minerale angestellt worden sind, immen in den Resultaten nicht gut überein. Während ɪ. v. Peretz in 3 Analysen 14,16, 16,70 und 16,77 p.C. ranoxyd gefunden hatte, beträgt der Gehalt an diesem ɪyd nach Chandler 17,87 und 20,56 p.C. Ersterer fand 16, 11,04 und 8,36 p.C. Yttererde; letzterer nur 5,10 und 72 p.C.

Dieser Mangel an Uebereinstimmung rührt von den fehlerhaften Methoden her, welche bei der Trennung mancher Bestandtheile angewandt wurden. Die Trennung des Uranoxyds und des Eisenoxyds von der Yttererde geschah durch kohlensaure Baryterde, eine Trennung, von welcher ich mich später überzeugte, dass sie keine sichere Resultate giebt, indem man es schwer vermeiden kann, dass mit den gefällten Oxyden auch Yttererde niedergeschlagen wird. Es ist diess der Grund, wesshalb bei den Analysen von Chandler der Gehalt an Yttererde so gering ausgefallen ist. Die Trennung kann aber sehr gut durch Oxalsäure bewirkt werden.

Wenn man die niob- und tantalhaltigen Mineralien nach der gewöhnlichen Methode durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zersetzt, so werden zwar bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser die Säuren des Niobs und der Tantalsäure sehr gut abgeschieden; wenn man indessen die abgeschiedenen metallischen Säuren nicht mit der grössten Sorgfalt untersucht, so kann man zu Irrthümern verleitet werden. Denn diese Säuren können mit mannigfaltigen Stoffen verunreinigt sein, deren Gegenwart man in ihnen oft nicht vermuthen kann. Es ist bekannt, dass sie immer nicht unbedeutende Mengen von Eisenoxyd enthalten, das nicht durch Säuren, sondern nur auf die Weise von ihnen getrennt werden kann, dass man es durch Schwefelammonium in Schwefeleisen verwandelt, und dasselbe in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflöst, wobei man immer befürchten muss, zugleich eine geringe Menge von den metallischen Säuren, namentlich von der Tantalsäure zu lösen. Da Eisenoxyd nach dem Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali vollständig, wenn auch langsam, sich im Wasser auflöst, so sind es die Tantalsäure und die Säuren des Niobs, welche, nachdem sie ihre Schwefelsäure durch Glühen verloren haben, die Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Eisenoxyd austreiben, und sich zu Salzen verbinden, aus denen nicht durch verdünnte Säuren, sondern nur durch Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure das Eisenoxyd ausgezogen werden kann. Nur starke Basen, aus deren Verbindung mit Schwe-

elsäure die Tantalsäure und die Säuren des Niobs die Schwefelsäure nicht auszutreiben vermögen, können durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali vollkommen von den genannten Säuren getrennt werden.

Eben so wie Eisenoxyd können bei der Behandlung des mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzenen Minerals mit Wasser andere Oxyde ungelöst zurückbleiben und zwar nicht nur schwach basische Oxyde, sondern auch solche, welche theils mit Schwefelsäure, theils mit schwefelsaurem Kali Verbindungen bilden, die unlöslich oder schwerlöslich, namentlich in der Lösung des schwefelsauren Kalis sind, oder wenn sie auch bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure löslich sind, aus der Lösung durch Erhitzen und durch Zusetzen von sehr vielem Wasser sich ausscheiden. Von dieser Art sind die Kieselsäure, die Zinnsäure, die Zirkonsäure, die Thorerde, die Wolframsäure, die Titansäure, sowie auch die Oxyde des Cers (und die des Lanthans und Dydims). Von manchen dieser Oxyde sind bei der Aufschliessung durch saures schwefelsaures Kali die Säuren des Niobs und des Tantals schwer zu trennen, und wenn man sie nicht besonders aufsucht oder ihre Gegenwart nicht vermuthet, so können sie sich leicht der Wahrnehmung entziehen. Es sind besonders die Thorerde und die Zirkonsäure, deren Gegenwart bei der Analyse der ntal- und niobhaltigen Mineralien man ganz übersehen, er ihrer Menge nach nicht richtig bestimmen kann, wenn n dieselben durch Schmelzen mit saurem schwefelsau- Kali zersetzt. Es sind bis jetzt noch nicht Baryterde, ntianerde und Bleioxyd (letzteres wenigstens nicht in einigermaassen bedeutenden Mengen) in jenen Minera- gefunden worden, aber auch ihre Abscheidung würde nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft sein.

Wenn man daher von der Zusammensetzung der tan- und namentlich der niobhaltigen Mineralien sich nicht h Versuche überzeugt hat, so thut man wohl, die Auf- essung durch saures schwefelsaures Kali ganz zu ver- fen, und statt deren die Zersetzung durch Kali zu be- ken. Man kann dadurch die Zirkons[illegible] Thor- le, so wie die Titansäure und die O[illegible]

im Ueberschuss von Kali unlöslich sind, von den Säuren des Tantals und besonders von denen des Niobs trennen, welche sich als Kalisalze auflösen, und in einem Ueberschusse von Kali leicht löslich sind, und nur durch Wolframsäure und Zinnsäure, von denen sie leicht zu trennen sind, so auch durch Kieselsäure verunreinigt sein können. Die Zersetzung gelingt am besten durch Schmelzen mit Kalihydrat. Da dasselbe aber in einem Silbertigel geschehen muss, dessen Anwendung mannichfaltige Unannehmlichkeiten mit sich führt, und wobei eine Verunreinigung der zerlegten Masse durch Silberoxyd nicht zu vermeiden ist, so bedient man sich zweckmässiger des kohlensauren Kalis, mit dem das Mineral im Platintiegel zusammen geschmolzen werden kann. Wendet man beim Schmelzen zuerst eine Lampe und sodann nur einige Zeit hindurch ein kleines Gebläse an, so ist die Zersetzung eine vollkommene.

Es war für mich von besonderem Interesse, die richtige Zusammensetzung des Samarskits festzustellen. Ich hatte dazu eine gleichsam moralische Verpflichtung, da ich durch die Freigebigkeit des Herrn v. Samarski mit einer sehr grossen Menge dieses seltenen Minerals zur Untersuchung versehen worden war. Auch ist dasselbe in so vieler, auch in physikalischer Hinsicht interessant. Da die in meinem Laboratorium angestellten Analysen des Samarskits so bedeutend von einander abweichen, so veranlasste ich Herrn Finkener die Analyse des Minerals zu wiederholen, und nur durch seine unverdrossene Ausdauer ist es möglich gewesen, ungeachtet der zum Theil unvollkommenen Scheidungsmethoden zufriedenstellende Resultate zu erhalten, und früher übersehene Stoffe aufzufinden.

Nach der Aufschliessung des Minerals durch kohlensaures Kali wurde nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, aus der Lösung die Unterniobsäure, durch Schwefelsäure gefällt und von kleinen Mengen von Wolframsäure und Zinnsäure getrennt. Aus der Lösung wurden geringe Mengen von Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, dieselbe sodann mit Ammoniak etwas übersättigt, und durch Schwefelammonium [illegible]
sen, ausser Kalkerde und Magnesia, theils als Oxy

theils als Schwefelmetalle gefällt. Aus der Lösung derselben in Chlorwasserstoffsäure wurden nach Sättigung mit Ammoniak, durch kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium die Oxyde von neuem niedergeschlagen, und nur Uranoxyd gelöst, das, wie die Untersuchung ergab, Zirkonsäure enthielt. Die Trennung beider ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, und sie konnte nur auf die Weise bewirkt werden, dass die schwefelsaure Lösung mit Ammoniak neutralisirt gekocht wurde, wodurch Zirkonsäure sich fällt, die aber Uranoxyd enthielt, und der grösste Theil dieses Oxyds, aber mit etwas Zirkonsäure verunreinigt aufgelöst blieb. Nur durch Wiederholung dieser Scheidungsmethode konnte eine Trennung bewirkt werden.

Aus der Lösung der gefällten Oxyde und Schwefelmetalle in Königswasser wurden nach Neutralisation mit Ammoniak durch oxalsaures Ammoniak Yttererde und die Oxyde des Cers gefällt, während Eisenoxyd und Manganoxydul aufgelöst blieben. Die oxalsaure Fällung wurde in Schwefelsäure gelöst, der Ueberschuss derselben abgeraucht und der Rückstand in Wasser gelöst. Diese Lösung zeigte im concentrirten Zustand die Eigenschaft, beim Erhitzen ein krystallinisches Salz abzuscheiden, das sich durch Erkalten wieder löste, eine Eigenschaft, durch welche sich bekanntlich die Thorerde auszeichnet. Aber die Trennung derselben von den Oxyden des Cers, sowie auch von kleinen Mengen von Zirkonsäure war sehr schwer und konnte nur annähernd theils auf die Weise bewirkt werden, dass man zu der Lösung der oxalsauren Salze so viel Chlorwasserstoffsäure hinzufügte, dass nur die oxalsauren Verbindungen des Ceroxyduls und der Yttererde sich lösten und oxalsaure Thorerde ungelöst blieb (die von allen Oxyden, die durch Oxalsäure gefällt werden können, am schwerlöslichsten in Chlorwasserstoffsäure ist) — theils dadurch bewerkstelligt werden, dass man die oxalsauren Salze mit einer Lösung von essigsaurem Ammoniak, zu welcher etwas freie Essigsäure gesetzt worden war, behandelte, in welcher sich die oxalsaure Thorerde leicht, die anderen oxalsauren Salze aber schwer lösten.

Ich liess, um ein sicheres Resultat zu erhalten, die Analyse endlich noch einmal durch Herrn **Stephens** wiederholen. Die gefundenen Mengen von Thorerde und von Zirkonerde stimmten bei beiden Analysen genauer überein als man es erwarten durfte, da beide Substanzen nur nach unvollkommenen Methoden abgeschieden werden konnten. Herr **Finkener** hatte 4,35 p.C., Herr **Stephens** 4,25 p.C. Zirkonsäure erhalten; ersterer 6,05 p.C., letzterer 5,55 p.C. Thorerde.

Zu den seltenen Stoffen, die man schon früher im Samarskit gefunden hatte, sind also durch diese Analysen noch Zirkonsäure und Thorerde hinzugekommen. Letztere ist ausser im Thorit von **Berzelius** bis jetzt nur von **Kersten** im Monazit und von **Wöhler** im Pyrochlor gefunden worden, welcher letzterer auch zu den niobhaltigen Mineralien gehört. Es ist aber zu erwarten, dass in anderen tantal- und niobhaltigen Mineralien Thorerde wird aufgefunden werden.

XXXIV.

Ueber die Zusammensetzung des Torfes.

Von

Dr. **Robert Hoffmann** in Prag.

Torf aus Meronitz in Böhmen. Muss eigentlich als Torferde bezeichnet werden; sie bildete eine leicht zerreibliche braune erdige Masse, untermengt mit noch unzersetzten verfilzten Pflanzenresten. In der lockeren Erde fanden sich stellenweise feine Gypskrystalle eingesprengt.

Torf aus Gratzen (*I.*). Der Torf aus Gratzen ist von gleichmässiger dichter Beschaffenheit; 1858 aus dem Gratzener Torfmoore in Böhmen gestochen.

Torf aus Gratzen (II.) ist viel lockerer und durch Erde
runreinigt.

Torf aus den Ardennen ist als ein unreiner Moortorf zu
zeichnen.

Torf von Bruges. In der Nähe von Bruges in Belgien
nem Torfstiche entnommen; ein Specktorf.

Torf aus Holland ist ein reiner Moostorf.

Es enthielten 100 Gewichtstheile des frischen Torfes
is:

	Meronitz.	Gratzen (I.).	Gratzén (II.).	Ardennen.	Burges.	Holland.
asser	50,00	12,31	25,00	16,34	10,30	9,10
Im wasserfreien Torf:						
rganische Stoffe	33,60	94,23	83,37	80,01	91,31	96,00
ineralische Stoffe	66,10	5,77	16,63	19,19	8,69	4,00

Es enthielten 100 Gewichtstheile des wasserfreien Torfes
on:

	Meronitz.	Gratzen (I.).	Gratzen (II.)	Ardennen.	Burges.	Holland.
ganische Stoffe	33,600	94,230	83,370	80,010	91,310	96,000
li	0,352	0,182	0,100	0,091	0,032	0,021
tron	0,204			0,021	0,004	0,001
lkerde	1,264	0,346	0,083	0,534	0,006	0,002
lkerde	0,768		0,406	0,218	0,045	1,056
senoxyd / onerde	36,450	0,942	0,333	6,040	2,013	1,345
hwefelsänre	0,604	0,161	Spur	0,090	0,020	0,002
osphorsäure	0,462	0,115	0,066	0,111	0,010	0,001
eselsäure	0,004	0,012	—	0,010	0,001	0,001
hlensäure	—	—	—	0,114	0,003	0,050
lor	0,066	0,006	0,020	0,012	0,011	0,001
Säuren unlösl. Rückstand	26,226	4,006	15,622	12,749	6,545	1,520
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
sammtstickstoff	1,258	2,159	1,308	0,811	0,734	0,934
iervon als Ammoniak	0,0204	1,740	0,0311	0,0041	0,006	0,012

Es enthielten 100 Gewichtstheile der Asche von:

	Meronitz.	Gratzen (I.)	Gratzen (II.)	Ardennen.	Bruges.	Holland.
Kali	0,530	3,154	0,601	0,455	0,368	0,525
Natron	0,307			0,105	0,044	0,025
Talkerde	1,904	5,997	0,500	2,671	0,068	0,050
Kalkerde	1,157	Spur	2,438	1,090	0,506	26,400
Eisenoxyd / Thonerde	54,895	16,326	2,002	30,215	23,164	33,625
Schwefelsäure	0,909	2,790	Spur	0,450	0,230	0,050
Phosphorsäure	0,696	1,993	0,397	0,555	0,115	0,025
Kieselsäure	0,006	0,209	—	0,050	0,011	0,025
Chlor	0,091	0,104	0,120	0,060	0,034	0,025
Kohlensäure	—	—	—	0,570	0,131	1,250
In Säuren löslicher Rückstand	39,505	69,427	93,942	63,779	75,329	38,000
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Es wurde das Verhalten dieser Torfproben gegen Wasser, Wasserdampf und Ammoniak bestimmt.

Verhalten gegen tropfbarflüssiges Wasser.

Durch kaltes destillirtes Wasser wurden ausgezogen:

Aus dem Torfe von Meronitz 2,194 p.C., hiervon 0,898 organische Stoffe.

Aus dem Torfe von Gratzen (I.) 0,410 p.C., hiervon 0,306 organische Stoffe.

Aus dem Torfe von Gratzen (II.) 0,301 p.C., hiervon 0,206 organische Stoffe.

Aus dem Torfe von Ardennen 0,290 p.C., hiervon 0,136 organische Stoffe.

Aus dem Torfe von Bruges 0,306 p.C., hiervon 0,224 organische Stoffe.

Aus dem Torfe von Holland 0,231 p.C., hiervon 0,169 organische Stoffe.

Wir sehen aus diesem, dass nicht unbedeutende Mengen von Stoffen durch Wasser dem Torfe entzogen werden. Namentlich ist diess bei der als Torferde bezeichneten Probe von Meronitz der Fall. Um 500 Gr. des Torfbodens von Meronitz mit Wasser zu erschöpfen, waren 9000 C.C. othwendig. Wegen der auffallend bedeutenden Mengen

ı in Wasser löslichen Stoffen in dem Torfe aus Meronitz
:schien es interessant, auf die Mengenverhältnisse derselben
ücksicht zu nehmen, und es wurde zu diesem Zwecke
ne Analyse in diesem Sinne unternommen. Es ergaben
ch die folgenden Resultate:

		Hiervon löslich: in Wasser.	in Salzsäure.	unlöslich: in Säuren.
Wasser	49,600			
Einoxydul u. Thonerde	18,225	0,077	18,148	
Kalkerde	0,384	0,164	0,220	
Magnesia	0,632	0,011	0,621	
Kali	0,176	0,047	0,129	
Natron	0,102	0,012	0,090	
Schwefelsäure	0,302	0,302	—	
Phosphorsäure	0,231	Spur	0,231	
Chlor	0,033	0,033	—	
Rückstand	13,115	—	—	13,115
Organische Reste	17,200	0,449	—	—
	100,000	1,095	19,439	13,115

Es hielt an Wasser zurück:

der Torf aus	Meronitz	164 p.C.
„ „ „	Gratzen (I.)	200 „
„ „ „	Gratzen (II.)	166 „
„ „ „	Ardennen	179 „
„ „ „	Bruges	190 „
„ „ „	Holland	212 „

Die wasserfassende Kraft des Torfes ist demnach eine
:hr bedeutende; sie scheint mit der Menge der unzersetz-
n organischen Stoffe im Verhältnisse zu stehen, denn je
ehr noch unzersetzte organische Stoffe der Torf enthielt,
esto bedeutender war seine wasserfassende Kraft.

Die noch ganzen Pflanzenzellen üben hier wohl den
rössten Einfluss aus, und selbst die Structur derselben ist
icht ohne Einfluss auf die wasserfassende Kraft des Torfes.
'er aus dünnwandigen Zellen bestehende Moostorf hielt
ie grösste Menge Wasser zurück.

Verhalten gegen Wasserdampf.

Es wurde der wasserfreie Torf in eine mit Wasser-
ampf gesättigte Atmosphäre gebracht, wobei sich die fol-
enden Daten über die Hygroskopicität der einzelnen
orfproben ergaben.

Es nahmen 100 Gewichtstheile des Torfes von:

Meronitz nach 72 Stunden 10,5 Gewichtstheile Wasserdampf auf.

Gratzen (I.) nach 72 Stunden 12,1 Gewichtstheile Wasserdampf auf.

Gratzen (II.) nach 72 Stunden 11,8 Gewichtstheile Wasserdampf auf.

Ardennen nach 72 Stunden 11,7 Gewichtstheile Wasserdampf auf.

Bruges nach 72 Stunden 10,8 Gewichtsth. Wasserdampf auf.

Holland nach 72 Stunden 15,7 Gewichtsth. Wasserdampf auf.

Es variiren bei verschiedenen Bestimmungen bei gleicher Probe die Resultate nicht unbedeutend, wie diess aus den drei einzelnen Bestimmungen bei Torferde von Meronitz ersichtlich ist.

	Grm.	Grm.	Grm.
20 Grm. Erde am Versuchstage mit Schale wogen	30,8	30,8	30,8
20 Grm. Erde nach 12 Stunden mit Schale wogen	31,0	31,1	31,2
20 Grm. Erde nach 24 Stunden mit Schale wogen	31,4	31,4	31,5
20 Grm. Erde nach 48 Stunden mit Schale wogen	32,8	32,9	32,6
20 Grm. Erde nach 72 Stunden mit Schale wogen	32,9	33,1	32,7

Weiter nahm die Torferde kein Wasser mehr auf. Es nahm demnach die Torferde binnen 72 Stunden noch beim 1. Versuch 10,5 p.C. Wasserdampf.

„ 2. „ 11,5 „ „

„ 3. „ 9,5 „ „

Die erhaltenen Zahlen sind demnach nur als beiläufige Zahlen anzusehen. Es sei nur bemerkt, dass die Torfkohle des Torfes von Holland nur 4 p.C. Wasserdampf in 72 St. aufnahm.

Verhalten gegen Ammoniak.

Es absorbirte der Torf

aus Meronitz 9,5 Gewichtsproc. Ammoniak.

„ Gratzen (I.) 10,0 „ „

aus Gratzen (II.) 8,3 Gewichtsproc. Ammoniak.
„ Ardennen 8,4 „ „
„ Bruges 10,3 „ „
„ Holland 11,9 „ „

Diese Versuche wurden in einem Apparat, wie ihn ichhorn angiebt, durchgeführt. Die absorbirte Gasmenge ; auf 0° und 336 Linien Druck reducirt. Das Gewicht m 1000 Grm. Ammoniakgas = 0,7707 Grm. Die obigen ihlen sind immer das Mittel von 3 Bestimmungen. Wie el die einzelnen Bestimmungen variiren ist aus den folnden Daten bei dem Meronitzer Torfe ersichtlich.

100 Grm. wasserfreie Torferde absorbirten
bei I. 12611 C.C. Ammoniakgas.
„ II. 11983 „ „
„ III. 12400 „ „
Mittel 12,331 C.C. = 9,503 Grm. Ammoniakgas.

Bei feuchter Torferde war die Menge des absorbirten mmoniaks eine viel bedeutendere. 100 Grm. Torferde mit ,3 p.C. Wasser absorbirten 16,623 Gr.

XXXV.

leber Conservirung und technische Verwerthung des menschlichen Harnes.

Von

Prof. **Alexander Müller** in Stockholm.

(Fortsetzung von Bd. LXXXI, p. 481.)

Kurz nach Abfassung des vorausgehenden Aufsatzes urde mir vom hiesigen Magistrat der Auftrag ertheilt, nige weitere Versuche über die vorgeschlagene Abscheiıng des Ammoniaks aus vergohrenem Harn auszuführen, e hierbei gewonnenen Resultate sind in Nachstehendem ısammengestellt.

1) Gährung und Destillation des Harnes.

Um ein Urtheil über die praktische Ausführbarkeit meines Vorschlags zu gewinnen, musste in einigermaassen grosser Scala gearbeitet werden. Betreffs Apparate und Lokal bot sich die beste Gelegenheit in der Fabrik dar, wo das städtische Gaswasser auf schwefelsaures Ammoniak ausgebeutet wurde. Weniger glücklich war man in Beschaffung des nöthigen Materials; in Ermangelung städtischer Pissoire musste man sich mit dem Harn begnügen, welcher in einer Strafanstalt gewonnen wird. Derselbe ist zwar rein aber zu Folge der mageren und zugleich salzreichen Kost der Sträflinge ausserordentlich verdünnt; er giebt kaum ½ p.C. Ammoniak.

Trotz der herrschenden Kälte kam der Harn bereits gährend in die Fabrik; um vollständig zu vergähren, wurde er in grosse, ungefähr 300 Liter fassende Fässer gefüllt, auf deren Boden ein spiralförmig gewundenes, circa 12 Mm. weites Gasleitungsrohr, sogenanntes englisches Compositionsrohr, angebracht war. Hierin geleiteter Wasserdampf brachte den eiskalten Harn binnen einer halben Stunde auf eine Temperatur von 36° C., von welcher der Inhalt des von allen Seiten mit Strohseilen und Strohdecken umgebenen Gährgefässes während 16 Stunden und ungeachtet der niedrigen Lufttemperatur auf 28° C. sank.

Der bereits angegohrene oder absichtlich mit Ferment versetzte Harn bedurfte indessen zur völligen Gährung keineswegs eine so lange Zeit; die Alkalescenz wurde vielmehr schon nach wenigen Stunden constant, und Harnstoff war dann nicht mehr aufzufinden.

Von so vergohrenem Harn wurden ungefähr 1000 Liter auf einmal der Destillation in den für Abtreibung des Ammoniaks aus dem Gaswasser benutzten Apparaten unterworfen. Die letzteren bestehen in grossen Holzbottichen, in welche nahe dem Boden Wasserdampf eingeleitet wird; sobald die vorher eingefüllte ammoniakalische Flüssigkeit auf den Siedepunkt gebracht, folgt das vorhandene kohlensaure Ammoniak dem frei durchströmenden Wasserdampf in die mit Kammerschwefelsäure (mit 58,1 p.C. Schwefelsäurehydrat)

əschickten bleiernen Condensationskühler und setzt hier, ie bekannt, allmählich krystallisirtes mehr oder weniger ures Ammoniaksulfat ab, während Kohlensäure und Vasserdampf entweichen.

Die Destillation zeigte nichts Ungewöhnliches, nament- :h nicht die in kleinen Retorten wahrgenommene Geneigt- ɜit des Harns zum Ueberschäumen. Es mag ferner er- ähnt werden, dass, sowohl bei der Gährung als bei der estillation, ein besonders unangenehmer Geruch sich *nicht* merkbar machte, ein Punkt, in dem sich der Harn vor- eilhaft von dem Gaswasser unterscheidet, bei dessen De- illation schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Blausäure s. w. entwickelt werden. Auch der Destillationsrück- and ist ziemlich geruchlos.

Als Beispiel einer Destillation führe ich folgendes an: ən 9. November 1860 wurden 1000 Liter Harn destillirt ıd dessen Ammoniak in 147,5 Kilogrm. Kammersäure fgefangen. Das Gewicht der Säure stieg auf 212,5 Kilogr. t einem Ammoniakgehalt von 4,86 Kilogrm. (im Mittel s 4,80 und 4,92 Kilogrm.), entsprechend 0,486 Kilogrm. r 100 Liter; nach der Alkalescenz des Harns berechnet :h 0,473 bis 0,478 Kilogrm.

Da der Destillationsrückstand allzeit stark sauer reagirt, wird man, wenn übrigens Ammoniakverluste nicht statt- ıden, etwas mehr Ammoniumsulfat erhalten, als sich ch der Alkalescenz berechnet, dagegen nie eine dem ɜsammtstickstoffgehalte entsprechende Ausbeute, selbst ɜnn der durch Säuren fester gebundene Theil Ammoniak rch Anwendung von kohlensaurem Kalk frei gemacht rd; ein Theil des Stickstoffs befindet sich in organischer ɜrbindung und entzieht sich so der Destillation.

Eine Harnprobe*) hatte z. B. nach der Vergährung einen kalimetrischen Werth von 1,045 Grm. Ammoniak per 0 C.C., gab bei der Filtration:

---

*) Die in Nachfolgendem mitzutheilenden Harnanalysen sind von ɪinem Assistenten, Herrn Dr. Eisenstuck, ausgeführt worden.

0,062 Grm. Bodensatz mit
0,0084 Grm. Stickstoff und enthielt in
2,130 Grm. Verdampfungsrückstand des Filtrates
0,077 Grm. Stickstoff als 0,094 Grm. Ammoniak
0,033 „ „ in organ. Verbindung

2,192 Grm. Trockensubstanz mit
0,1184 Grm. Stickstoff, hierzu
0,8600 „ „ in obigen 1,045 Grm. Ammoniak.

0,9784 Grm. Summa, wovon durch Destillation mindestens 87 p.C. gewonnen werden.

Bei Benutzung des Bodensatzes und bei Zerlegung der nicht flüchtigen Ammoniaksalze durch kohlensauren Kalk würde der Verlust nur 3,6 p.C. des Gesammtstickstoffs betragen.

2) Ausbeute an Ammoniak und Phosphorsäure.

Die eben mitgetheilten Destillationsversuche sind mehr qualitativer als quantitativer Art; die Zusammensetzung des Harns von einer Strafanstalt mit magerer oder salzreicher Kost kann ebensowenig als Harn von Bierhäusern maassgebend sein für die Beschaffenheit des bei Weitem grösseren Harnquantums, das in Haushaltungen und Werkstätten erzeugt wird.

Um hierüber Aufschluss zu erlangen, wurden eine Anzahl Harnproben untersucht, welche an sehr verschiedenen Orten der Hauptstadt während des Herbstes 1860 aufgefangen worden waren, es war nach vollendeter Gährung die schliessliche Alkalescenz von 100 C.C. Harn angeblich*)

Nr.			Grm. Ammoniak
1	von ungenannter Quelle, Ende Oktober		0,787
2	„ vorgenannter Strafanstalt, Anfang Novbr.		0,517
3	„ „ „ etwas später		0,478
4	„ „ „	den 20. Novbr.	0,240
5	„ der Caserne auf Ladugaardsland	den 20. Novbr.	0,753
6	„ der Gewerbschule	den 20. Novbr.	0,670

*) Von verschiedenen Proben kenne ich die Bezugsquelle mit vollster Sicherheit, bei anderen muss ich auf die Zuverlässigkeit meiner Lieferanten vertrauen.

r.			Grm. Ammoniak.
7	von einer Handwerkerfamilie	im Laufe des December	0,862
8	„ „ Arbeiterfamilie		0,697
9	„ „ Tischlerwerkstatt		1,040
0	„ der „Grossen Gesellschaft“		1,307
1	„ einer Brauerei		0,702
2	„ „ Schmiedewerkstatt		0,856
3	„ „ desgl.		0,872
4	„ verschied. Personen des Mittelstandes.		0,976
5	„ desgl.		1,029
6	„ desgl.		1,296
7	„ der Matrosencaserne		0,951
8	„ ungenannter Stelle		0,710
9	„ der medicinischen Akademie		1,045
0	„ einer Maurerfamilie		1,039
1	„ der Militairgesellschaft		0,190
2	„ einem Gelehrten		0,786

Wir haben hier Harnproben von verschiedenem Ammo-
iakgehalt vor uns, und die engen Beziehungen zwischen
ehalt und Ursprung sind nicht zu verkennen, z. B. Nr. 4,
und 6 mit magerer Kost auf der einen Seite und Nr. 19
nd 10 mit reicher Kost auf der anderen Seite. Es liegt
doch nicht im Zweck unserer Untersuchung, diese Be-
iehungen weiter zu verfolgen, sondern ein Bild von dem
ittleren Reichthum des städtischen Harnes an Ammoniak
u gewinnen. Wir schliessen den Harn von der Strafanstalt
Nr. 2—4) von der Berechnung aus; ebenso Nr. 21, indem
ier eine aussergewöhnliche Verdünnung stattgefunden
u haben scheint; die Alkalescenz der übrigen 18 Harn-
roben ist nach der Vergährung im Mittel gleich 0,921 Gr.
mmoniak (oder 1,525 Grm. Harnstoff) per 100 C.C. Nach
em auf voriger Seite mitgetheilten Experimente ist der
esammtstickstoffgehalt um ungefähr 13 p.C. höher ange-
chlagen, wovon wenigstens 10 p.C. für die Landwirthschaft
icht gewonnen werden können. Rechnen wir aber zu obi-
em Mittelwerth von 0,921 Grm. Ammoniak per 100 C.C.
0 p.C. oder 0,092 Grm., so erhalten wir die Zahl 1,013
rm., oder bei Untersuchung auf 100 Gewichtstheile Harn
mit dem spec. Gew. von 1,020) fast genau 1 p.C. Ammo-
iakwerth; dieser Werth dürfte mit einiger Zuverlässigkeit

dem in Stockholm fallenden Harn überhaupt beigelegt zu werden verdienen.

Ueber die Abscheidung der *Phosphorsäure* ist früher geäussert worden, dass sie im frischen Harn durch Zusatz von löslichem Kalksalz und etwas Kalkhydrat vollständig erfolgt; wenn man den vergohrenen Harn mit Zusatz von kohlensaurem Kalk (in gehöriger Zertheilung als Kreide u. s. w.) destillirt, wird es für die vollständige Ausfällung der Phosphorsäure in den meisten Fällen genügen, den Destillationsrückstand mit Kalkmilch alkalisch zu machen. Sollte schwefelsaure Magnesia billig zu haben sein, wie es jetzt an vielen Orten der Fall ist, so mag man dem Harn vor der Gährung etwa ½ p.C. davon zumischen; dadurch bildet sich phosphorsaure Ammoniaktalkerde, welche im mit entstehenden kohlensauren Ammoniak fast unlöslich ist. Dass man bei nachfolgender Destillation selbst bei hinreichendem Kalkzusatz etwas weniger Ammoniak erhält als ohne jenen Zusatz, ist bei Verwerthung für landwirthschaftliche Zwecke nicht als Verlust zu betrachten.

Die Quantität Phosphorsäure, welche in einer Harnprobe von der Ladugaardslandscaserne gefunden wurde, betrug nur 0,077 p.C. = 0,167 basischem Kalkphosphat; der Harn war mit bereits eingetretener alkalischer Reaction ins Laboratorium gekommen und hatte wahrscheinlich bis dahin schon einen Theil der Phosphorsäure abgesetzt.

Ein ganz frischer Harn von der medicinischen Akademie gab dagegen 0,226 p.C. Phosphorsäure = 0,49 p.C. basischem Kalkphosphat.

Unter den Angaben über die Zusammensetzung des in Leuchtgasfabriken gewonnenen Gaswassers findet man solche, welche den Ammoniakgehalt nicht höher als ½ p.C. setzen (das Gaswasser von Stockholm scheint durchschnittlich 1,5 p.C. zu enthalten); wenn es lohnend ist, so schwaches Wasser auf Ammoniak zu verarbeiten, so darf man hoffen, dass auch der städtische Harn mit Vortheil für gleichen Zweck zu verwenden ist, indem er nach obiger Berechnung 3—4 p.C. schwefelsaures Ammoniak des Handels (mit 20—25 p.C. Ammoniakgehalt) liefern muss. Natürlich kommt es dabei hauptsächlich darauf an, dass man ein

ausreichendes Quantum verdünnten Harns von mittlerer Zusammensetzung (nicht blos von Bierhäusern oder Strafanstalten) erhält und die Kosten des Transportes aufs Minimum reducirt. Die Destillation müsste inmitten dichtbevölkerter Stadttheile vorgenommen werden; der Harn wäre am zweckmässigsten durch eine Art Wasserleitungssystem (in umgekehrter Richtung) in der Fabrik zu sammeln.

Für die Gährung braucht eine besondere Auslage nicht in Anrechnung gebracht zu werden, da sie im allgemeinen Reservoir der Fabrik ausgeführt werden kann, da ferner die nöthige Wärme im Destillationsrückstand gegeben ist, und da ausserdem während der Gährung eine die Kosten deckende Menge Phosphat abfällt.

Die Ausführung des Planes für ganze Städte stösst freilich auf so grosse praktische Schwierigkeiten, dass man sie einer kommenden Generation überlassen muss, die ausgerüstet mit besserer Einsicht in das Wesen und die Bedeutung (sowohl die gesundheitsgefährliche als nationalökonomisch wichtige) der menschlichen Auswurfsstoffe, sich allgemein nicht nur zweckmässigerer Apparate als bisher zur Auffangung jener bedient, sondern auch dieselben in verständiger Weise benutzt. Wenn man gelernt haben wird, einen kleinen Theil der ängstlichen Aufmerksamkeit, die man den leiblichen Bedürfnissen im Ganzen widmet, auf unseren Gegenstand zu richten, dann erst sind die Bedingungen für eine rationelle Lösung der Frage von der Reinhaltung grösserer Städte gegeben. Für jetzt hat man sich auf Strafanstalten, Casernen, Fabriken u. s. w. zu beschränken.

3) Conservation des Harnes.

Betrachtet man den Harn nur als Rohmaterial für Ammoniakdestillation, so braucht man sich nicht eben sehr um dessen Conservation zu sorgen; ausser gehöriger Beschränkung der abdunstenden Fläche im Vergleich mit dem Volum hat man kaum nöthig, weitere Vorkehrung gegen Ammoniakverluste zu treffen. Anders gestaltet sich das Verhältniss in gesundheitspolizeilicher Beziehung, hier gilt es, die Harngährung so viel als möglich zu verhindern.

Der wichtigste Punkt hierbei ist, die für Aufsammlung des Harns dienenden Gefässe fermentfrei zu erhalten; es geschicht diess am Einfachsten durch Ausdämpfen oder Abbrühen mit heissem Wasser. Die später zu erwähnenden chemischen Mittel sind nur ausnahmsweise anzuwenden. Eine eigentliche Conservirung kommt nur in Frage wo Harn während einer längeren Zeit in den Wohnungen aufbewahrt werden muss. Obgleich dieser Fall der seltnere ist, so dürften doch nachstehende Versuche, welche über die Conservation des Harns bei verschiedener Behandlung angestellt worden sind, ein allgemeineres Interesse beanspruchen.

Als Material zu den Versuchen diente frischer Harn, der in der medicinischen Akademie in völlig reinen Gefässen gesammelt worden war. Je 1 Liter davon wurde in reinen Glasflaschen wie folgt verwahrt:

Nr.	Flasche.	Conservirender Zusatz.	Volum.
1	offen.	9,75 Grm. Zinkvitriol.	Durch Zusatz von Wasser wurde das Vol. auf 1020 C.C. gebracht.
2	desgl.	8,47 „ Kupfervitriol.	
3a	desgl.	9,44 „ Eisenvitriol.	
3b	verstöpselt.		
4	offen.	4,53 „ Ferridsulfat ($Fe_2O_3, 3 . SO_3$).	
5	verstöpselt.	6,39 „ rohe Carbolsäure.	
6	offen.	3,33 „ Schwefelsäurehydrat.	
7	desgl.	10,57 „ Salpetersäure.	
8	desgl.	11,34 „ Salzsäure.	
9	desgl.	1,90 „ Calciumoxyd.	
10a	desgl.	16,14 „ Natronlauge.	
10b	verstöpselt.		
11a	offen.	ohne Zusatz.	
11b	verstöpselt.		
12	offen.	10,76 „ Kalialaun.	

In quantitativer Hinsicht stehen die gewählten conservirenden Zusätze im Verhältniss der Aequivalente, da 3,33 Grm. Schwefelsäurehydrat, eine Menge, welche in früheren Conservationsversuchen sich hinreichend wirksam gezeigt hatte, ziemlich genau $\frac{1}{15}$ Aeq. (1 Aeq. Wasserstoff = 1 Gr. gesetzt) ausmachen, so kann man die Menge obiger Zusätze als $\frac{1}{15}$ Aeq. per Liter Harn aufführen. Die benutzten 10,57 Grm. Salpetersäure z. B. enthielten 3,7 Grm. wasserfreier Salpetersäure (NO_5), also nahezu $\frac{54}{15}$ = 3,6 Grm.

Die verwendete „rohe Carbolsäure“ war Steinkohlentheeröl, was bei dem Siedepunkt des Phenylalkohols aufgefangen worden war.

Die hier aufgeführten Zusätze wurden gewählt, weil sie sich durch Billigkeit und leichte Zugänglichkeit auszeichnen, und dabei ohne Gefahr zu handhaben sind. Aus diesem Grunde wurden namentlich Arsen- und Quecksilberverbindungen von den Experimenten ausgeschlossen. Chlorkalk kann nicht in Betracht kommen, wo es sich um Erhaltung des Harnstoffs resp. Ammoniaks handelt.

Anfänglich, d. i. von Mitte December 1860, waren die Flaschen in der Vorrathskammer des Laboratorium bei ungefähr 5° C. aufgestellt; den 21. December wurden sie in den unter der Diele des analytischen Laboratorium angebrachten Keller übergesiedelt. Die Temperaturschwankungen sind daselbst, wie man bald ersehen wird, sehr unbedeutend. Ueber die Dauer der Conservirung, bezüglich den Verlauf der Gährung giebt nachstehende Tabelle Aufschluss.

Tag.	Temperatur.	Nr.	Ammoniak in 100 C.C. gefunden. Grm.	Ammoniak in 100 C.C. corrigirt*). Grm.	Bemerkungen.
1860. 29. Decbr.	7°	11b	—	—	bereits gährend, die übrigen noch frisch.
		11a	—	—	
1861. 1. Januar	7°	11b	0,904	0,904	
		11a	0,606	0,606	
		10b	0,320	0,207	
		9	—	—	und 10a in starker Gährung.
12. Januar	7°	11b	0,904	0,904	der grösste Theil des zugesetzten Kalkes ist als kohlensaurer abgeschieden worden; ein kleinerer Theil hat zur Neutralisation der vorhandenen Säuren (Phosphorsäure, Milchsäure etc.) beigetragen; daher der scheinbar hohe Ammoniakgehalt.
		11a	0,903	0,903	
		9	0,963	0,963	
		10a	1,018	0,905	
		10b	0,516	0,403	

*) Mit Berücksichtigung der durch die Zusätze bedingten Steigerung oder Verminderung in der Alkalescenz des auf 1020 C.C. verdünnten Harns.

Tag.	Temperatur.	Nr.	Ammoniak in 100 C.C. gefunden. Grm.	Ammoniak in 100 C.C. corrigirt. Grm.	Bemerkungen.
18. Januar	8°	11b	0,950	0,950	
		11a	0,949	0,949	
		9	0,963	0,963	scheint durch Abdunstung von
		10a	1,021	0,908	Aetzammoniak bedeutend an
		10b	1,055	0,942	Alkalescenz verloren zu haben.
25. Januar	7°	1	—	—	—8 und 2 frisch und klar, ausgenommen eine schwache Trübung in 3a, 3b und 5; auf 3a beginnt die Schimmelbildung.
Februar bis März	7° bis 8½°	do.	—	—	kaum merkbare Veränderungen.
15. März	8½°	3a	—	—	3b, 4 und 5 mit Schimmel bedeckt
22. März	8°	4	—	—	an der Oberfläche schwach basisch
28. März	8¾°	12	—	—	mit dicker Schimmeldecke; durchaus alkalisch, wurde verstöpselt, um Ammoniakverl. zu verhüten.
		3a	—	—	an der Oberfläche schwach, in der Tiefe stark sauer.
5. April	9°	4	—	—	durchaus alkalisch, wurde verstöpselt.
		3a	—	—	an der Oberfläche neutral, übrigens sauer.
		5	—	—	nur noch schwach sauer.
13. April	9°	3a	—	—	an der Oberfläche alkalisch, umgeschüttelt schwach sauer; wurde verstöpselt.
		12	—	—	durchaus alkalisch aber klar.
20. April	9½°	12	0,865	0,978	
		4	0,779	0,892	
		3a	0,069	0,182	trüb.
25. April	9½°	12	0,865	0,978	1,039 Grm.*) Ammoniak in Schlösing's Apparat
		4	0,857	0,970	0,989 „ *)
		3a	0,105	0,218	
29. April	9½°	3a	0,029	0,142	
24. Juni	13°	4	0,897	0,910	1,111 Grm.*) Ammoniak in Schlösing's Apparat
		3a	0,860	0,973	0,990 „ *)
		6	0,864	0,977	mit starker Schimmeldecke.
		8	0,027	0,140	
		5	—	—	und 7 an der Oberfläche neutral, übrigens sauer.
1. Juli	14°	6	0,866	0,979	
		8	0,053	0,166	
		5	—	—	alkalisch, wurde verstöpselt.

*) Da die ausgefällten Oxyde und namentlich Thonerde Schwefelsäure mit niederreissen, so wurden in Schlösing's Apparat einige Controlversuche angestellt; aus früher angegebenen Gründen muss der so gefundene Ammoniakgehalt den durch directe Titrirung berechneten um Etwas übersteigen.

Tag.	Temperatur.	Nr.	Ammoniak in 100 C.C. gefunden. Grm.	Ammoniak in 100 C.C. corrigirt. Grm.	Bemerkungen.
Juli	14°	6	0,900	1,013	
		8	0,867	0,980	
Juli	16°	6	0,920	1,033	
		8	0,916	1,029	
Juli	16°	8	0,920	1,033	
		7	—	—	fast neutral, wurde verstöpselt.
August	17°	8	0,912	1,025	
		7	0,055	0,168	
August	17°	7	0,787	0,900	
August	17°	7	0,894	1,007	
		1	—	—	und 5 an der Oberfläche neutral, übrigens schwach sauer.
August	16°	7	0,934	1,047	enthielt etwas salpetrige Säure.
		2	—	—	nur noch schwach sauer, wurde verstöpselt.
eptbr.	15°	7	0,947	1,060	
Septbr.	14½°	7	0,938	1,051	
		2	—	—	saurer als den 25. Aug., wurde wieder geöffnet.
Septbr.	15°	5	—	—	schwach alkalisch.
		1	—	—	und 2 an der Oberfläche neutral, übrigens schwach sauer.
Oktbr.	13°	5	0,053	0,053	trüb.
		3b	—	—	neutral, schwarzgrüne Fällung.
Oktbr.	11½°	3b	0,238	0,351	
		5	0,060	0,060	
		1	—	—	u. 2 waren an d. Oberfläche stark verschimmelt und alkalisch, schäumten beim Umschütteln stark auf und zeigten dann schwach saure Reaction; wurden verstöpselt.
Decbr.	10°	3b	0,864	0,977	
		5	0,082	0,082	
		1	—	—	u. 2 schwach alkalisch, klar; Gährung anscheinend weniger lebhaft als im October.
1862. Januar	8¼°	3b	0,897	1,010	
		5	0,098	0,098	
		2	—	—	kaum wahrnehmbar alkalisch.
		1	—	—	fast neutral, brauner Bodensatz.
März	9°	3b	0,897	1,010	
		5	0,090	0,090	
Juni	14°	3b	0,901	1,014	
		5	0,090	0,090	
Oktbr.	12°	5	—	—	bei Weitem nicht vollständ. vergohren.
		1	—	—	u. 2 nur äusserst wenig vergohren.

Nachtrag. Der früher erwähnte Kuhharn, welcher den 3. April 1860 mit Schwefelsäure versetzt und zur Verwahrung aufgestellt wurde, zeigte im Herbst 1862, also nach 2½ Jahren, folgende Beschaffenheit:

Nr.	mit p.C. Schwefelsäure	Beschaffenheit		
1	0,2	pechartig eingetrocknet, neutral.		
2	0,33	syrupartig	mit Krystallen von Hippurs.	saure Reaction.
3	0,5	etwas dünnflüssiger,	mit Krystallen von Hippurs.	saure Reaction.
4	1,0	noch dünnflüssiger,	mit Krystallen von Hippurs.	saure Reaction.
5	2,0	unbedeutend verdunstet,	mit Krystallen von Hippurs.	saure Reaction.
6	4,0	noch weniger verdunstet,	keine Kryst., völlig frisch	saure Reaction.
7	6,0	anscheinend nicht verdunstet,	keine Kryst., völlig frisch	saure Reaction.

Bezüglich der Zeitdauer, binnen welcher Zeit die verschieden behandelten Harnportionen vergohren*), giebt nachstehender Auszug aus obiger Tabelle einen leichten Ueberblick.

Es war als vergohren zu betrachten:

Nr.	mit Zusatz von	Flasche	vor dem	binnen Wochen	
11b	Nichts	verstöpselt	3. Jan. 1861	3	
11a	Nichts	offen	12. " "	4	
9	Kalkhydrat	desgl.	12. " "	4	
10a	Natronhydrat	desgl.	12. " "	4	
10b	desgl.	verstöpselt	18. " "	5	
12	Kalialaun	offen	20. Apr. "	19	
4	Ferridsulfat	desgl.	25. " "	20	
3a	Eisenvitriol	desgl.	24. Juni "	27	
6	Schwefelsäure	desgl.	24. Juni "	27	
8	Salzsäure	desgl.	15. Juli "	30	
7	Salpetersäure	desgl.	25. Aug. "	36	
3b	Eisenvitriol	verstöpselt	20. Dec. "	53	
5	rohe Carbolsäure	offen	20. Okt. 1862	96	unvollständig vergohren
2	Kupfervitriol	desgl.	20. Okt. 1862	96	wenig vergohren
1	Zinkvitriol	desgl.	20. Okt. 1862	96	wenig vergohren

Die Ergebnisse, welche wir aus unseren Versuchen ableiten sind:

---

*) Obwohl hier Conservation und nicht Vergährung die Hauptsache ist, so lässt sich doch die conservirende Kraft der verschiedenen Agentien am besten nach der durch sie bewirkten Verzögerung in der Vergährung beweisen.

1) Der frische Harn kann durch *verschiedene Zusätze* ährend einer für unseren Zweck mehr als hinreichenden eit vor Fäulniss geschützt werden.

2) Harn mit *alkalischen Zusätzen* ist eben so leicht als ıvermischter Harn vergohren. Schwach alkalische Zutze scheinen sogar die Entwickelung des Harnfermentes ı begünstigen, indem sie die dem frischen Harn eigentümliche saure Reaction aufheben. Selbst stärkere Alkan berühren das Harnferment wenig.

3) *Saure Zusätze* wirken im Allgemeinen als Gift auf s Harnferment, entgegensetzt dem Alkoholferment, weles schon von schwacher Alkalescenz sehr leidet und zu rudiger Entwickelung eine gewisse Acidität verlangt. lbst freie Kohlensäure wirkt gährungshemmend und in r Milchsäuregährung, welche frischer Harn zunächst rchläuft, bedient sich die Natur der einfachsten Harnaservation, freilich nur für kürzere Zeit.

4) Die sauren Conservationsmittel wirken *nicht im Verltniss der Aequivalente;* die mit den Säuren verbundenen *sen* äussern einen theils *abschwächenden*, theils *verstärkenden* afluss auf das Conservirungsvermögen der freien Säure.

5) Unter den *freien Säuren* hat sich Schwefelsäure als a schwächsten, Salpetersäure am wirksamsten gezeigt. ücksichtlich der Bedeutung, welche Salpetersäure für das flanzenwachsthum hat, ist dieses Resultat ein unerwartetes.

6) *Abschwächend* auf die Schwefelsäure hat Thonerde n Kalialaun) und Eisenoxyd gewirkt; ebenso das Eisenzydul in der offenen Flasche, wo es sich allmählich oxyren konnte.

7) Entschieden *conservirend* haben die *Metalloxyde* des ıpfers und Zinks gewirkt; desgleichen das Eisenoxydul, lange es als solches (in der verstöpselten Flasche) sich ıalten hat. Die gährungshemmende Kraft dieser Oxyde erwiegt demnach bedeutend die durch sie bedingte Sättiıng der Schwefelsäure*).

---

*) Bei einem Gährungsversuch in gusseisernem und kupfernem ssel hörte die anfangs lebhafte Bildung von kohlensaurem Ammok alsbald auf.

8) Die *Carbolsäure* hat sich conform den in Frankreich gemachten Erfahrungen als eins der besten Conservationsmittel bewährt; ihre Wirkung ist natürlich verschieden von der einer gewöhnlichen Mineralsäure und scheint an Erfüllung gewisser Bedingungen geknüpft zu sein.

9) Die allmähliche Zersetzung des Harnstoffs durch Harnferment betrachtend, wird man zu der Annahme geleitet, dass der erste Anlass zur Gährung in den durch die Luft zugeführten Hefensporen zu suchen ist, welche in Berührung mit dem Harn sogleich ihre eigenthümlichen Wachsthumsperioden zu durchlaufen beginnen. Unter günstigen Verhältnissen (reiner Harn, neutrale oder schwach alkalische Reaction, 36° Wärme) entwickelt sich das Ferment ausserordentlich schnell und die Harngährung ist in wenig Stunden vollendet. *Abschluss der Luft* erscheint für den Verlauf einer solchen normalen Gährung als ziemlich gleichgültig. Wo sich jedoch der Entwickelung des Hefepilzes Hindernisse in den Weg stellen, hat der unbeschränkte Zutritt der Luft seine Bedeutung. Manche Hindernisse werden durch die Luft selbst beseitigt. Durch die atmosphärische Kohlensäure wird Aetzkalk als unlösliches Carbonat abgeschieden; Alkalihydrate werden gleichfalls kohlensauer und weniger ätzend für die Fermentvegetation. Eisenoxydul wird oxydirt. Flüchtige Substanzen (Aetzammoniak, Carbolsäure) verdunsten und der Harn kehrt mehr oder weniger in seinen ursprünglichen für Gährung günstigeren Zustand zurück.

Der ungehemmte Zutritt der Luft erlaubt ferner eine ununterbrochene Zufuhr von Fermentsporen, und in dieser Beziehung ist er von Werth selbst für Harn, dessen conservirende Zusätze kaum von der Luft beeinflusst werden. Bei der Lebensfähigkeit der kryptogamischen Organismen werden für die Tödtung ganz ausserordentlich starke Actionen erfordert; in den Fällen unserer Harnconservationsversuche haben wir es wohl hauptsächlich nur mit einer Beschränkung auf embryonale Lebensthätigkeit des Fermentes zu thun, zufolge welcher die Bildung von kohlensaurem Ammoniak nur äusserst langsam vorschreitet, sowie auch die hierdurch bedingte Beseitigung des Gährungshinder-

sses — Sättigung der Mineralsäuren und ätzenden Alka-
m, Abscheidung schädlicher Oxyde. Werden dagegen fort-
ährend lebensfrische Fermentsporen zugeführt, so schiessen
ese gewissermaassen Bresche und setzen dann mit ver-
nter Kraft ihre umwandelnde Thätigkeit fort. Auf ein
lches Verhalten deutet die Beobachtung, dass die mit
uren Zusätzen conservirten Harnproben immer *zuerst an*
r Oberfläche neutralisirt und alkalisch werden, sowie auch
ne Verstöpselung*) in diesem Stadium der unvollständigen
ttigung die weitere Gährung verzögerte. Wenn es sich
stätigen sollte, dass unvermischter Harn in verstöpselten
aschen leichter gährt als in offenen Gefässen, so mag der
rund darin gesucht werden, dass mit Ausschliessung der
ıft die Selbstconservirung durch Säurung erschwert wird.

10) Bei Benutzung der in unserem Versuche erprobten
nservirungsmittel in dem täglichen Leben ist hauptsächlich
für zu sorgen, dass die zur Leitung oder Aufnahme des
arns dienenden Geräthschaften möglichst frei von Fer-
entwucherungen gehalten werden, desgleichen, dass alle
neile des zu verwahrenden Harnes mit dem Conservirungs-
ittel in Berührung kommen. Die Geräthschaften sind
m Zeit zu Zeit mit Dampf auszukochen oder mit sie-
ndem Wasser, oder concentrirten Säuren oder ätzenden
lkalien zu waschen. Um eine innige Mischung des Harns
it dem Conservationsmittel zu sichern, müssen besondere
echanische Vorkehrungen getroffen werden. Bei Anwen-
ng von Carbolsäure z. B. ist anzurathen, zwischen dem
ssoirbecken und dem vor Verdunstung geschützten Harn-
hälter eine mit Carbolsäure beschickte Florentiner Flasche
zuschalten, durch welche der Harn zu passiren hat. Bei
Wasser löslichen Zusätzen ist für ein allmähliches Zu-
ömen zu sorgen. In einem Zuber, auf dessen *Boden* die
rechnete Menge Schwefelsäure ausgeschüttet worden ist,
nn sich ein grösserer Theil des von oben allmählich zu-
essenden Harns von der Vermischung mit Schwefelsäure

*) Und somit Ausschliessung der in Kellerräumen massenhaft
twickelten Sporen; in trocknen Zimmerräumen ist die Erscheinung
elleicht weniger auffällig.

frei halten und schnell vergähren, wenn nicht mechanisch nachgeholfen wird; vielleicht genügt es, den Harn vom *Boden aus* zufliessen zu lassen.

Ueber die Quantität der anzuwendenden Zusätze lassen sich bestimmte Vorschriften nicht geben, hierbei sind Temperatur, Lokalität und selbst individuelle Disposition von wesentlichem Einflusse. Beispielsweise erwähne ich, dass Casernenharn, während der Nacht in ganz neuen Zinkgefässen aufgefangen, am Morgen bereits sich in voller Gährung befand.

4) Vergährung conservirten Harnes.

Obwohl bei einem geordneten Betrieb der Harndestillation nur ausnahmsweise conservirter Harn zur Verarbeitung kommen wird, so schien es mir doch wünschenswerth zu erfahren, welche Hindernisse das benutzte Conservirungsmittel für die beschleunigte Gährung bereitet.

Zusatz von Säuren kann leicht durch Neutralisation mit Kalk unschädlich gemacht werden.

Unter den übrigen Zusätzen hat der Eisenvitriol die Wahrscheinlichkeit der allgemeinsten Anwendung für sich und desshalb wählte man zum Gegenstand der Untersuchung einen Harn, welcher durch 1 p.C. Eisenvitriol während 6 Wochen frisch erhalten worden war.

Man experimentirte mit 2 Portionen dieses Harnes, die eine (a) erhielt einen für Bindung der Schwefelsäure hinlänglichen Zusatz von Kalkhydrat, sie wurde darauf wie auch die andere (b), mit Harnferment von einer früheren Gährung vermischt und bei einer zwischen 15⁰ (des Nachts) und 36⁰ (des Tages) wechselnden Temperatur gehalten.

Portion a zeigte bereits nach 2 Tagen einen ziemlichen Ammoniakgehalt und war binnen einer Woche vergohren, mit 0,786 p.C. Ammoniak.

Portion b bedurfte 3 Tage um alkalisch zu werden und gab selbst nach ferneren 7 Tagen nur 0,721 p.C. Ammoniak.

Vergährung von vitriolisirtem Harn stösst also auf
ıige Schwierigkeit, doch ist auch 1 p.C. Eisenvitriol ein
starker Zusatz, wie er für kurzdauernde Conservirung
:ht nöthig ist.

XXXVI.

eber landwirthschaftliche Verwerthung der menschlichen Fäces.

Von

Prof. A. Müller.

Es fehlt nicht an Versuchen, die menschlichen Excre-
ente massenhaft in verkäuflichen Dünger zu verwandeln
ıd damit sowohl die grossen Städte von ihrer Production
ı befreien, als der Landwirthschaft das vielverlangte Roh-
aterial zu neuer Pflanzenerzeugung wieder zu erstatten;
otzdem ist man weit davon entfernt, das Problem gelöst
ι haben. Entweder hat man, in der Absicht, den Latrinen-
halt auf billigste Weise aufzutrocknen, sei es durch Com-
ostirung mit an und für sich werthlosen Stoffen, sei es
ırch freiwillige Verdunstung ohne schützende Zusätze
ıter freiem Himmel, einen Dünger erzeugt, dessen Werth
keinem Verhältniss zu den Unkosten der Verfrachtung
s auf den Consumtionsplatz steht; oder, wenn ein Product
n untadelhafter Beschaffenheit geliefert wurde, so über-
iegen die Darstellungskosten den Handelswerth der Waare.

In der That mag auch die Lösung des Problems, mit
ısnahme für wenige besonders begünstigte Städte, unmög-
h sein, wenn man sich nicht ein besseres Rohmaterial
haffen kann, und zwar durch Freihaltung der festen Ex-
emente von Harn, wie es durch Marino's Klosett beab-
:htigt wird. Auf welchem Wege die allgemeine und

zweckgemässe Benutzung dieser Apparate*) einzuführen ist, darüber mögen die städtischen Behörden rathschlagen; wir wollen, um die Frage zu beantworten, versuchen, wie aus harnfreien und frischen Fäces ein möglichst billiges, handtierliches und concentrirtes Düngemittel gewonnen werden kann?

Concentrirt heissen Düngemittel, wenn sie viel assimilirbare Stickstoff- und Phosphorsäureverbindungen enthalten; handtierlich, wenn sie trocken, leicht pulverisirbar und nahezu geruchlos sind; billig, wenn ihre wirksamen Bestandtheile am Consumtionsorte weniger kosten als in den gangbaren Handelswaaren, z. B. im Guano, Knochenmehl u. s. w.

Die Fäces bestehen hauptsächltch aus unverdauten Speiseresten, enthalten 20—25 p.C. Trockensubstanz, also 80—75 p.C. Wasser und bilden frisch eine dicke teigige Masse, welche jedoch mit eintretender Fäulniss, bei gehinderter Verdunstung dünnflüssig wird. Der Düngerwerth**) besteht im Gehalt von 1 p.C. Stickstoff, in leicht veränderlicher organischer Verbindung, und 2 p.C. Phosphate; die Zusammensetzung wechselt natürlich etwas nach der Kost. Im wasserfreien Zustande sind die menschlichen Fäces gleichwerthig mit den Oelkuchen, aber einfache Trocknung durch Sonnenwärme erfolgt so langsam, dass vor Abschluss eine zerstörende Fäulniss eintritt oder im günstigeren Fall ein pestilentialischer Geruch verbreitet wird; und Trocknung durch künstliche Wärme ist in der Regel zu theuer.

Die Lufttrocknung wird durch mancherlei Zusätze wesentlich erleichtert; Torfkleie, Sägespäne, Asche von Braun- und Steinkohlen u. s. w. würden recht zweckmässige Auftrocknungsmittel sein, wenn sie nur etwas höheren Dünger-

---

*) In Stockholm sind einige Tausende solcher Klosette aufgestellt und machen sich immer beliebter; das Letztere gilt von den meisten Städten des Nordens.

**) Wenn man sich einmal an eine mehr naturwissenschaftliche Auffassung der Verdauungserscheinungen gewöhnt haben wird, können die (unverfaulten) Speisereste vortheilhaftere Verwendung für den für Ernährung mancher Thiere, z. B. in der Fischzucht, als für die der Pflanzen.

werth besässen*); Knochenmehl, Superphosphat u. dergl. werthvolle Stoffe sind dagegen leider nicht in ausreichender Menge zu beschaffen. Ich kenne zur Zeit nur einen einzigen Stoff, der hierbei in Betracht kommen kann, und dieser ist der ungelöschte Kalk.

Gebrannter Kalk ist ein billiges aber nichtsdestoweniger sehr geschätztes Düngemittel, das massenhaft verwendet wird und noch mehr verwendet zu werden verdient. Er zeichnet sich dadurch aus, dass er beim Löschen 80 p.C. Wasser und darüber, theils chemisch, theils mechanisch bindet und ausserdem 22—27 p.C. Wasser zur Verdampfung bringt. Ueber die Anwendbarkeit des ungelöschten Kalkes für vorgestellten Zweck sind während des Herbstes 1860 mehrere Versuche angestellt worden.

a) Man vermischte während 12 Tage die täglichen Fäces eines Mannes von mittlerem Körperbau und Alter sofort nach der Entleerung mit gröblich zerstossenem Kalk und feinem Kohlenpulver. Der Fäcesgeruch verschwand augenblicklich, der Kalk begann sich zu löschen und vor

---

*) Anders gestalten sich die Verhältnisse auf dem Lande und selbst schon in kleineren Städten, indem hier der Düngerproducent entweder zugleich der Consument ist oder diesen wenigstens in nächster Nachbarschaft hat. Bei dieser Sachlage kann nicht genug auf eine Kompostirung aufmerksam gemacht werden, welche sich nach Hrn. Hj. Kylberg's Vorgang in höchst erfreulicher Weise auf den schwedischen Landgütern schnell verbreitet. Zum Auffangen der gemischten Excremente dient ein auf niedrigen Rädern und Schienen leicht beweglicher Kasten, geräumig genug, um nicht nur die während einer Woche sich sammelnden Auswurfsstoffe aufzunehmen, sondern auch das 5—6fache Volum eines trocknen Gemenges von Sägespänen oder Torfkleie, Asche oder Kalkpulver, und Sand oder trockner Erde; alltäglich einmal erfolgt eine sorgfältige Vermischung der genannten Stoffe; der Compost wird allwöchentlich aus dem Wagen herausgenommen und in einem mit dem Abtritt zusammengebauten luftigen Schuppen in grössere Haufen zur Nitrification lose aufgeschichtet. Nachdem die Poudrette während einiger Monate 1 oder 2 Mal umgestossen worden ist, bildet sie ein dem Inhalt und der Form nach gleich werthvolles Düngemittel. Es bedarf keiner besonderen Erwähnung, dass fragliche Methode die grösste Reinlichkeit (völlige Geruchlosigkeit) mit der vollständigsten Conservirung der düngenden Bestandtheile vereinigt.

Auffüllung der nächsten Ausscheidung hatte man eine ziemlich geruchlose, trockne, grobpulvrige Poudrette. Die quantitativen Verhältnisse waren: 2334 Grm. Fäces (194 Grm. per Tag) wurden gemischt mit 35 p.C. Kalk und 2 p.C. Kohlenpulver, und gaben 125 p.C. Poudrette, hatten demnach bei freiem Luftzutritt in dem kühlen Magazin des Laboratorium 12 p.C. Wasser durch Verdampfung verloren.

b) In einem sich anschliessenden Versuch wurden die Fäces von 19 Tagen in gleicher Weise behandelt und zwar so, dass 4291 Grm. Fäces (216 Grm. per Tag) mit 36 p.C. Kalk und 0,9 p.C. Kohlenpulver gemengt wurden. Die Poudrette wog 122,6 p.C. vom Gewichte der Fäces und waren demnach 14,3 p.C. Wasser verdampft. Trotz der geringen Menge Kohlenpulver war dennoch die Desinfection vollständig.

Die chemische Zusammensetzung dieser letzteren Poudrette war:

49,4 p.C.	Wasser nebst etwas Kohlensäure;	
19,5 „	organische Substanz mit	
	7,00 p.C.	Proteïn = 1,12 p.C. Stickstoff;
	2,63 „	Fettsäuren und etwas Fett;
	9,87 „	andere stickstofffreie Substanz;
2,7 „	Fäcesasche mit 0,78 p.C. Phosphorsäure;	
28,4 „	Kalk nebst dessen Beimischungen.	
100,0 p.C.		

0,78 p.C. Phosphorsäure entsprechen 1,7 p.C. basischem Kalkphosphat. Der Gehalt an Fäcesasche ist aus weiter unten mitgetheilten Analysen abgeleitet worden. Die in Aether löslichen organischen Stoffe hatten die grösste Aehnlichkeit mit Margarinsäure.

Die unter a) gewonnene Poudrette hielt 1,2 p.C. Stickstoff; sie hat im Verlauf von 2 Jahren im sonnenfreien Magazin des Laboratorium, aufbewahrt in einem freihängenden Sacke, 33,2 p.C. an Gewicht verloren — die Differenz des abgedunsteten Wassers und der absorbirten Kohlensäure. Sie enthielt nach dieser Zeit noch etwas Kalkhydrat, aber keine merklichen Mengen Salpetersäure.

Bei der Mischung der frischen Fäces mit Kalk entwickelt sich eine höchst unbedeutende Menge Ammoniak;

der Gehalt an diesem Stoff ist in der That ein sehr geringer, wie besonders angestellte Beobachtungen zeigen. Es gaben nämlich frische Fäces*) im Schlösing's Apparat:

Nr.	erst entleerter a) p C.	letzt entleerter Theil b) p.C.		während	
1	0,24	0,10	Ammoniak	11	Tage
2	0,17	0,11	„	10	„
3	0,13	0,06	„	15	„
4	0,056	0,010	„	3	„

Bei Nr. 1 und 2, namentlich von dem erst entleerten Theil, wurde die Substanz nur langsam von der Alkalilauge durchdrungen und ist desshalb zu befürchten, dass die Fäces im Apparat selbst einer theilweisen Fäulniss anheimgefallen sind. Die zu Nr. 3 und 4 gehörenden Portionen wurden vorerst unter und mit Wasser völlig zerrührt. Man darf hiernach vermuthen, dass frische Fäces im Mittel weniger als 0,1 p,C. Ammoniak enthalten. Die Beschaffenheit der Verdauung und die Zeit des Verweilens im Darmkanál sind jedenfalls von Einfluss hierauf.

Uebrigens wurde gefunden:

Bestandtheile.	Nr. 3a	Nr. 3b	Nr. 4a	Nr. 4b	im Mittel.
	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.
Wasser	70,80	80,90	75,10	83,06	77,46
organische Substanz	25,84	16,88	22,04	14,72	19,88
Asche	3,36	2,22	2,86	2,22	2,66
Sa.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

In 100 Gewichtstheilen Trockensubstanz fand sich

	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.
Asche	11,5	11,6	11,5	13,0	11,9

Der Gehalt an Sand belief sich im Mittel auf

0,16 p.C. an frischen Fäces,
0,76 „ an wasserfreien Fäces,
5,87 „ an Asche.

*) Sie haben häufiger eine saure als alkalische Reaction.

Der Sand kann vom Genusse theils grüner Gemüse, theils des Mehles und ähnlicher zwischen Mühlsteinen zerkleinerter Pflanzensubstanz herrühren.

Die Umstände haben bis jetzt noch nicht erlaubt, mit grossen Quantitäten harnfreier und frischer Fäces zu experimentiren. Das Material, was im Herbste 1860 zu Gebote stand, war theils harnhaltig, theils war es durch lange Verwahrung in den Klosettonnen stark angefault; trotzdem hat man es, in Ermanglung besseren, zu den Versuchen c) und d) verwendet.

c) 533 Pfd. Excremente wurden mit
259 „ Kalk (= 48,6 p.C.), welcher in Stücken von der Grösse der Chausséesteine zerschlagen war, schichtenweise in einem flachen Holzkasten gemengt. Der Kalk begann alsbald sich mit bedeutender Wärmeentwicklung zu löschen und mit Ammoniak beladener Wasserdampf entströmte reichlich beim Umrühren; die ganze Masse wurde binnen Kurzem trocken pulverig. Am folgenden Tag noch war die Poudrette warm; sie wog 736 Pfd. und hatte also 56 Pfd. durch Verdampfung verloren = 10,5 p.C. der Excremente und 21,6 p.C. des Kalkes. Die Poudrette wurde nicht analysirt, weil sie sich zu stark erwärmt hatte.

d) 518 Pfd. Excremente wurden mit
136 „ Kalk = 26,2 p.C., zu kleinen Stücken zerschlagen, auf der Holzdiele eines Schuppens allmählich gemengt. Nach 36 Stunden wog die Poudrette 604 Pfd., wornach ein Verlust von 9,8 p.C. der Excremente und 37 p.C. des Kalkes stattgefunden hatte, grössten Theils durch Verdunstung, etwas aber auch durch Abfliessen. Die Erwärmung war unbedeutend. Die Poudrette bildete eine bräunliche Masse, ähnlich dem halbtrocknen Ziegelthon, so dass sie in Säcken oder Körben transportabel war. Geruch*) urinös.

---

*) Der widerwärtige Geruch faulender Fäces tritt nach Säurezusatz noch weit energischer hervor, wird aber durch Kalk in einen erträglichen Seifengeruch verwandelt.

Die Analyse ergab für 100 Theile

Wasser	65,0	p.C.
organische Substanz	15,8	„
Mineralstoffe	19,2	„

In der organischen Subtanz sind enthalten 0,87 p.C. Stickstoff, wovon 0,14 p.C. in Form von 0,17 p.C. Ammoniak, nach einer Bestimmung in Schlösing's Apparat. Der Gehalt an fetten Säuren (und Fett) betrug 2,5 p.C. Die Mineralstoffe bestehen hauptsächlich aus Kalk mit nahezu 2 p.C. Kalkphosphat.

Bei Verarbeitung harnhaltiger und angefaulter Fäces wird man darauf Bedacht zu nehmen haben, das vorhandene Ammoniak zu binden — vielleicht einfach durch Einschichtung von sauren Stoffen (mit Schwefelsäure getränkte Torfkleie, Kohlenpulver, Superphosphat u. s. w.) in den Kalkcompost. Uebrigens ist die Kalkmenge möglichst zu beschränken und die völlige Austrocknung der Poudrette durch atmosphärische Wärme zu bewerkstelligen, in Composthaufen, welche vermittelst eingelegter Drainröhrenstränge einer lebhaften Ventilation ausgesetzt oder in Trockenhäusern, welche nach Art der schwedischen Getreideschrauben *) gebaut sind.

Betreffs des Kostenspunktes berechnen wir den Werth der Poudrette nur nach dem Gehalt an Stickstoff und Kalk, und zwar

1 Pfd.	Stickstoff in leicht löslicher Verbindung zu	7,5	Sgr.
1 „	ungelöschten Kalk	0,125	„

*) Die schwedischen „Spanmaalsskrufvar" sind thurmartige Gebäude mit vielen horizontalen, querdurchgezogenen und rechtwinklig sich kreuzenden Balken; einige Fuss über dem Erdboden ist statt der Diele eine Art Trichter angebracht, dessen Spitze durch einen Schützen verschliessbar ist. Vermittelst der Rinnen, welche in dem von obenher eingeschütteten Getreide unter den Querbalken sich bilden, und mit Luftlöchern in den Wänden des Thurmes communiciren, findet eine fortwährende Ventilation statt; Abzapfung einer geringen Menge Getreide aber durch die Trichteröffnung setzt das gesammte Getreide in Bewegung, viel gleichmässiger als das Umstechen auf den gewöhnlichen Getreideböden.

Hiernach beträgt der Werth von 120 Pfd. Poudrette, dargestellt aus

100 Pfd. Excrementen mit 1 Pfd. Stickstoff	7,5	Sgr.
33,3 „ Kalk	4,17	„
mit Verdampfung von 13,3 Pfd. Wasser, in Sa.	11,67	Sgr.
oder per Centner nahezu	10	Sgr.

Die geringe Differenz wird mehr als gedeckt durch den Gehalt an Phosphaten und Kali.

Wenn dem Käufer der Kalk in der Poudrette zu dem Marktpreis des gebrannten Kalkes angerechnet wird, z. B. für 12,5 Sgr. per Centner, so verbleiben 7,5 Sgr. für den Ankauf und Verarbeitungskosten von 1 Centner Excrementen. Da die letzteren sehr unbedeutend sind, so scheint mir die Darstellung der Kalkpoudrette überall ein sehr lohnendes Unternehmen zu sein, wo man grössere Mengen harnfreier und frischer Excremente nahezu kostenfrei in die Fabrik geliefert bekommen kann.

Stockholm im November 1862.

XXXVII.

Ein Beispiel der Graham'schen Dialyse aus der Milchwirthschaft.

Von

Prof. **A. Müller.**

Bei der Bereitung der Butter hat man es mit folgenden Veränderungen der süssen Milch zu thun: die süsse Milch scheidet sich durch ruhiges Stehen in offenen flachen Gefässen in abgerahmte (blaue) Milch und Rahm; der letztere wird durch Buttern in Buttermilch und Butter verwandelt; durch Salzen und nochmaliges Durchkneten (nach Verlauf von wenigstens 24 Stunden) zieht man aus der Butter eine, die Menge des angewandten Salzes übersteigende Menge Salzwasser aus. Wir nehmen als einfachsten

ıll die Bereitung der Butter aus vollkommen süssem Rahm
, wobei die Buttermilch gekocht werden kann, ohne zu
rinnen; wir setzen ferner voraus, dass während aller der
ınannten Operationen kein Wasser zugesetzt wird.

Der hauptsächlichste Unterschicd zwischen den so er-
ıltenen Producten liegt bekanntlich in dem Fettgehalt;
enthält z. B.

die süsse Milch		4	p.C.	Fett,
die abgerahmte		$\frac{3}{4}$	„	„
der Rahm		30	„	„
die Buttermilch		2	„	„
die ungesalzene	Butter	80	„	„
die gesalzene		90	„	„
das Salzwasser		Spuren	von	„

Interessanter aber ist es, die allerdings schwieriger auf-
ıfindenden Unterschiede zu beobachten, welche im Gehalt
ır hypothetisch fettfreien Substanzen an Proteïn und Milch-
ıcker auftreten.

Bei derartiger Berechnung herrscht eine auffallende
ebereinstimmung zwischen süsser und abgerahmter Milch,
wie zwischen Rahm und Buttermilch.

Die abgerahmte Milch enthält fast genau die Menge
'asser als die süsse Milch, zeigt aber ein geringes Minus
ı Gehalt an Proteïn und ein entschiedenes Plus im Ge-
ılt an Milchzucker. Bei Vergleichung von Rahm und
ıttermilch ist kaum etwas anders als ein unbedeutendes
eficit im Gehalt an Proteïn zu erkennen.

Dagegen lehrt eine Gegenüberstellung des Rahms und
ır süssen Milch, dass der Gehalt des ersteren an Milch-
ıcker etwas (bis 15 p.C.), der an Proteïn bedeutend (bis
ıer 30 p.C.) zugenommen hat. Die Butter hinwiederum
ıthält etwas mehr Proteïn als die Buttermilch — im schar-
n Contrast hierzu finden sich in dem Salzwasser kaum
ı p.C. von dem Proteïngehalt der Buttermilch, während
ıs Deficit des Milchzuckers etwa 25 p.C. ausmacht.

Unter anderen Umständen erscheint der Rahm ganz
ıd gar als eine Milchschicht, worin sich der Fettgehalt
ıes 8- bis 10fachen Volums süsser Milch angehäuft hat;
ıchstens findet sich ein geringes Plus von Proteïn.

Die Bedingungen für die Entstehung des einen oder anderen Rahms sind freie oder gehinderte Verdunstung. Der in verschlossenen Gefässen erhaltene Rahm ist in der Hauptsache fettreiche Milch, der in offenen flachen Milchsatten gewonnene ist *fettreiche Milch, welche durch Verdunstung von 20 bis 30 p.C. Wasser concentrirt und gleichzeitig der Dialyse unterworfen gewesen ist.*

Wir haben eine Gefässdiffusion, von oben nach unten, vor uns, bei welcher das colloidale Proteïn kaum merkbar*), der krystalloidale Milchzucker dagegen verhältnissmässig schnell in die verdünntere abgerahmte Milch wandert, doch immer noch nicht Schritt haltend mit der Verdunstung. Eine Diffusion des Wassers in umgekehrter Richtung ist begreiflicherweise quantitativ kaum nachweisbar.

Ein ebenso helles Licht wird durch Graham's Entdeckungen auf die Beziehungen des Salzwassers zum Rahm geworfen. Auch hier tritt eine Dialyse ein: das Salz, welches man in die frische Butter, d. i. Rahm, worin Butterfett massenhaft angehäuft worden ist, eingeschichtet hat, zieht durch Osmose erst Wasser an sich und bildet Salzwasser; in dieses diffundirt mit einer gewissen Lebhaftigkeit der krystalloidale Milchzucker, während das colloidale Proteïn nahezu unthätig bleibt. Wahrscheinlich beruht der, gleichwohl unbedeutende Gehalt des Salzwassers an Proteïn grössten Theils auf einer mechanischen Auswaschung durch das osmotisch gebildete Salzwasser beim Kneten der Butter. In ganz ähnlicher Weise verhält sich Milch auf dem Dialysator. Ich bediente mich eines aus Pergamentpapier gefertigten Faltenfilters; zwischen dieses und der Trichterwand liess man aus einer Wollaston'schen Flasche destillirtes Wasser in dem Grade nachfliessen, als es aus dem mit Quetschhahn verschliessbaren Trichterschnabel langsam abtropfte. Nach 24 Stunden enthielt die Milch auf dem Filter noch

82,5	p.C.	Proteïn	gegen 100 Theile in der ursprünglichen Milch.
14,0	„	Zucker	
29,0	„	Asche	

*) Dass trotzdem die abgerahmte Milch weniger Proteïn enthält als die süsse Milch ist jedenfalls dem Gehalt der aufgestiegenen Butterkügelchen an proteïnartiger Hüllsubstanz zuzuschreiben.

Das vollständig klare Diffusat gab beim Verdampfen leicht krystallisirenden farblosen Milchzucker, gemengt jedoch mit einem stickstoffhaltigen Körper, dessen Eigenschaften noch nicht näher untersucht worden sind.

Eine ausführliche Mittheilung hier erwähnter Versuche wird durch den unter Ausarbeitung begriffenen Bericht über die Wirksamkeit hiesiger landwirthschaftlicher Versuchsanstalt erfolgen.

Stockholm im November 1862.

XXXVIII.

Ueber das Verhalten von Gummi gegen Eiweisskörper.

(Vorläufige Notiz.)

Von

Rudolph Günsberg,

Assistenten der Chemie und supplirenden Professor der chemischen Technologie an der k. k. technischen Akademie in Lemberg.

(Aus d. Sitzungsber. d. Kaiserl. Akademie d. Wissensch. zu Wien. Mai 1862.)

Die Angabe von Balling*), dass Dextringummi in einer Flüssigkeit neben Dextrinzucker durch Diastase nicht in Zucker verwandelt wird, während nach Zerstörung des Zuckers durch Gährung die vollständige Umwandlung des Dextringummis in Zucker durch Diastase erfolgen kann, wie die neueren Versuche von Musculus, welche den ersten Theil der obigen Angabe bestätigen**), veranlassten mich, das Verhalten eines Gemenges von Gummi und Zucker bei der Gährung näher zu untersuchen, ob nämlich

---

*) Otto und Siemens, Landwirthschaftliche Gewerbe, 4. Aufl. S. 8.

**) Jahresbericht von Kopp für 1860. S. 502.

wirklich alles Gummi während der Gährung verschwindet, und unter welchen Bedingungen diese Umwandlung geschieht, ob dazu die Gegenwart von Diastase absolut nöthig sei, und ob ein bestimmtes Verhältniss von Gummi und Zucker vorhanden sein muss. Die höchst mangelhafte und lästige Methode der Bestimmung des Gummi in Lösungen bei Gegenwart von Zucker durch Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol, welche bis jetzt befolgt wird, führte mich zu den Versuchen, das Dextringummi in Lösung durch Alkohol volumetrisch zu bestimmen und zwar auf dem umgekehrten Wege, wie ich den Alkoholgehalt in zuckerigen Lösungen mittelst Gummi bestimmt habe*). Bei diesen Versuchen zeigte sich mir jedoch das merkwürdige Verhalten, dass während 100 C.C. einer rein wässerigen Dextringummilösung, welche blos 1 p.C. Gummi in Lösung enthielt, 100,9 C.C. eines Normalalkohols von bekannter Stärke bis zur Entstehung einer bleibenden Trübung verbrauchte, 100 C.C. Bierwürze von 14,8 Saccharometer-Procente 120,8 C.C. desselben Normalalkohols brauchten, bis Trübung einzutreten anfing. Indem mir die Ursache dieser Erscheinung hauptsächlich in der Gegenwart des Pflanzenleims im Biere zu liegen schien, welche mit der Behauptung vieler Chemiker: dass der Alkohol im Biere sich nicht im freien Zustande befinde, in einem gewissen Zusammenhange stehen könnte; suchte ich zur näheren Erforschung dieses Verhaltens Gemenge von Dextringummi und Pflanzenleim in verschiedenen bekannten Verhältnissen in Lösung zu bringen und das Verhalten derselben gegen Alkohol im Vergleiche desjenigen einer reinen Gummilösung zu ermitteln. Von der Ansicht ausgehend, dass der Pflanzenleim im Biere durch die Vermittlung von Säure in Lösung gehalten wird, habe ich eine gewogene Menge Pflanzenleim des Klebers in angesäuertem Wasser gelöst, in der Absicht, bestimmte Mengen dieser Lösung mit bestimmten Mengen einer Dextringummilösung von bekanntem Gehalte zu mischen, und mit Alkohol bis zur blei-

*) Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissenschaften, Bd. XLIII, S. 567.

benden Trübung zu titriren. Bei diesem Versuche jedoch zeigte sich mir die überraschende Erscheinung, dass Dextringummi und Pflanzenleim bei Gegenwart von Säure nicht in jedem beliebigen Verhältnisse in Lösung neben einander gehalten werden können; denn in der sauren Lösung des Pflanzenleims entstand bei Zusatz von Dextringummilösung ein Niederschlag, welcher sich weder bei Zusatz von mehr Säure noch im Ueberschusse von Dextringummi wieder löste.

Dasselbe Verhalten zeigt das Dextringummi auch gegen Eieralbumin und höchst wahrscheinlich auch gegen alle anderen Eiweisskörper in saurer Lösung. Aber nicht nur das aus Stärke künstlich dargestellte Dextringummi übt eine Reaction auf Eiweisskörper aus, auch das natürlich gebildete Gummi arabicum zeigt gegen saure Eiweisslösungen ein ähnliches, jedoch entschieden abweichendes Verhalten, so dass eine saure Eiweisslösung ein vortreffliches Reagens abgiebt, diese zwei Gummiarten in Lösungen zu erkennen und von einander zu unterscheiden. — Bei dem hohen Interesse, von welchem das Verhalten der Gummiarten gegen Eiweisskörper sowohl in chemischer als in physiologischer Beziehung sein dürfte, indem bei der gegenseitigen Wirkung, welche Kohlenhydrate und Blutbilder auf einander ausüben, vielleicht zu vermuthen steht, dass die Kohlenhydrate als Nahrungsmittel nicht nur zur Respiration und Fettbildung dienen, sondern auch bei der Umsetzung der Eiweisskörper im thierischen Organismus thätig sind, will ich, da die nähere Untersuchung dieses Gegenstandes, mit welcher ich gegenwärtig beschäftigt bin, längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte, für jetzt vorläufig das Verhalten von Dextringummi und Gummi arabicum gegen Eieralbumin näher mittheilen, mit dem Vorbehalte, die weiteren Ergebnisse meiner Untersuchung später nachfolgen zu lassen.

Die allgemeine Angabe: dass Eieralbumin durch die meisten Mineralsäuren gefällt wird, während die organischen Säuren das Albumin nicht fällen, ist nur bei Anwendung einer im Verhältnisse zum Eiweiss *grösseren* Menge Säure

richtig, in geringen Mengen dagegen zeigen die Mineralsäuren gegen wässrige Albuminlösung dasselbe Verhalten wie die organischen Säuren. Setzt man nämlich zu der trüben frischen Lösung von Eieralbumin in Wasser behutsam in geringen Quantitäten Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, so findet eben so wie bei Zusatz von Essigsäure, Oxalsäure etc. nicht nur keine *Fällung*, sondern eine deutliche *Klärung* der Eiweisslösung statt, und erst bei grösserem Zusatz der Mineralsäuren wird das Eiweiss gefällt, während organische Säuren auch in grösseren Mengen zugesetzt, keine Fällung bewirken; und eben so wie bekanntlich eine viel mit Essigsäure versetzte Albuminlösung beim Erwärmen nicht mehr gerinnt, haben auch die Lösungen des Albumins in mit den verschiedenen Mineralsäuren angesäuertem Wasser die Eigenschaft eingebüsst, beim Erhitzen zu gerinnen, und die sauren Eiweisslösungen bleiben auch beim Erhitzen bis zum Kochen klar, oder werden sehr wenig getrübt. — Setzt man zu einer solchen klaren mit *wenig* Mineralsäure oder mit einer beliebigen Menge organischer Säure versetzten kalten Eieralbuminlösung Dextringummilösung, gleichviel ob das Dextringummi aus der Stärke mittelst Diastase oder Schwefelsäure dargestellt wurde; so entsteht eine starke Fällung, welche sich in kurzer Zeit in Flocken niedersetzt, und weder in einem Ueberschuss von Säure noch von Dextringummi wieder löst. Indessen ist zur vollständigen Ausfällung einer bestimmten Quantität Eiweiss auch ein bestimmtes Quantum Dextringummi nöthig; denn hat man nämlich zu wenig Dextringummi im Verhältniss zum gelösten Eiweiss zugesetzt, so bleibt Eiweiss in Lösung und die vom Niederschlage decantirte oder abfiltrirte Flüssigkeit übt keine Reaction auf saure Eiweislösung mehr; dagegen entsteht in dieser Flüssigkeit bei weiterem Zusatz von Dextringummi eine neue Fällung, bei einem richtigen Verhältniss aber von Dextringummi und Eiweiss verhält sich das Filtrat, welches stark sauer reagirt, gewissermaassen neutral, es fällt kein Eiweiss mehr und wird auch durch Zusatz von Dextringummi nicht mehr gefällt; während wenn Dextringummi im Ueberschuss zugesetzt worden war, das Filtrat

ı Eiweisslösungen noch neue Fällungen hervorbringt. So reit meine bisherigen Versuche reichen, glaube ich schon tzt anführen zu können, dass der Niederschlag, welcher n Eiweisslösungen durch Dextringummi entsteht, keineswegs eine einfache Verbindung von Eiweiss mit Dextrinummi sein kann, sondern dass dabei eine viel complicirtere action vor sich gehen muss, deren Ermittelung vielleicht ch zu interessanten Aufschlüssen führen wird.

Ein entschieden anderes Verhalten zeigt dagegen das abische Gummi gegen Eiweisslösung; auch dieses von Natur durch den Lebensprocess der Pflanzen gebildete ummi besitzt die Eigenschaft, angesäuerte Eiweisslösungen fällen, jedoch nur, wenn *wenig* Gummi im Verhältniss m Eiweiss zugesetzt wird; denn in geringstem Ueberhusse von Gummi löst sich der entstandene Niederschlag ieder auf, allein die angesäuerte Eiweisslösung, welche dem Gummizusatz durch Erhitzen nicht gerinnbar war, durch die Gegenwart des Gummi in ihrer Lösung die genschaft bekommen, beim Erhitzen zu gerinnen. — tzt man daher zu einer Eiweisslösung, welche wenig Miralsäure oder beliebig viel organische Säure zugesetzt thält, Arabinlösung *behutsam* hinzu, so entsteht ein Nierschlag, welcher bei Zusatz von mehr Gummilösung eder verschwindet; erhitzt man aber diese geklärte Flüskeit zum Kochen, so scheidet sich der Niederschlag in neeweissen Flocken wieder aus. — Es wäre von hohem teresse zu ermitteln, wie sich das aus der Stärke bei der rdauung im thierischen Organismus sich bildende Gummi gen Albuminlösung verhält, ob es nämlich dem künstlich rgestellten Dextringummi oder dem *natürlich* gebildeten ummi gleicht, welche Ermittelung jedoch den Physiologen erlassen bleiben muss.

XXXIX.

Beitrag zur Frage über die Ernährungswei[se] der Pflanzen.

Johnson führt uns in seiner Abhandlung: „*On* [...] *points of agricultural science*“ (Amer. Journ. XXVII, 71) [...] keine neuen Thatsachen und Experimente zur Erledig[ung] der wichtigen Frage über die Ernährungsweise der Pf[lan]zen vor; indessen ist das wichtigste Material, welch[es] dazu von Liebig, Way, Thomson, Eichhorn u. A. [ge]liefert worden ist, so zweckmässig darin zusammenge[stellt], dass ein Auszug aus dieser Arbeit des amerikanisch[en] Agriculturchemikers auch an diesem Platze nicht ungeeig[net] sein dürfte.

Die englischen Chemiker Thomson (*on the absor[bent] power of Soils* im Journ. *of the Roy. Agric. Soc. of Engl.* *XI, p.* 68—74) und Way (*loc. cit. vol. XIII, p.* 123—142) hab[en] im Jahre 1850 zuerst auf die Thatsache aufmerksam [ge]macht, dass der Boden eine absorbirende Kraft gegen [ge]wisse Substanzen, besonders Ammoniak und Kali, zeig[t], nicht aber gegen Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäu[re], so dass, wenn man verdünnte Lösungen von salzsaur[em], salpetersaurem und schwefelsaurem Ammoniak oder Chl[or]kalium, salpetersaurem und schwefelsaurem Kali du[rch] Ackererde filtrirt, die Salze zersetzt werden; die Bas[en] bleiben in unlöslicher Verbindung mit dem Boden, währe[nd] man die Säuren, meist an Kalkerde gebunden, in Lösu[ng] findet.

Nachdem Way in seinen Versuchen die absorbire[nde] Eigenschaft eines jeden Bodenbestandtheils studirt hatt[e], untersuchte er zuletzt die Beziehungen der Silicate [zu] Salzlösungen. Er fand die einfachen Silicate unwirksam, und auch als er Feldspath mit Salmiaklösung digerirte, entdeckte er keine Reaction. Wohl aber fand er interessante Reactionen, als er solche Salzlösungen längere Zeit mit *künstlichen*, wasserhaltigen Doppelsilicaten digerirte, welche er auf folgende Weise sich bereitete. Er stellte

erst ein Thonerdekali- oder Thonerdenatronsilicat durch
llung der löslichen Alkalisilicate durch ein Thonerdesalz
r. Als er diese Doppelsilicate mit Lösungen von Kalk-
de und Ammoniumoxyd digerirte, gelang es ihm, das
ali und Natron durch Kalkerde und Ammoniumoxyd zu
setzen, obwohl nicht vollständig, denn sein Thonerde-
moniumoxydsilicat von verschiedenen Darstellungen ent-
lt nur 4,51 — 5,64 p.C. Ammoniumoxyd anstatt der dem
ilweise verdrängten Alkali äquivalenten Quantität, welche
B. beim Thonerdenatronsilicat 15,47 p.C. betragen sollte.
sserdem fand Way, dass auch bei der Digestion dieser
stlichen Doppelsilicate mit verdünnten Lösungen von
gnesia die Basen der Salzlösung und des Silicats sich
genseitig ersetzen können.

Die Versuche Eichhorn's: „Ueber die Einwirkung
rdünnter Salzlösungen auf Ackererde" (Pogg. Annalen,
. 9. 1858) haben die von Way gegebenen Thatsachen
stätigt und erweitert. Eichhorn untersuchte die Wir-
ng von Salzlösungen auf natürliche, wasserhaltige Silicate
d wählte zu seinen Versuchen den Chabasit und Na-
lith.

Bei der Digestion feingepulverten Chabasits mit ver-
nnten Lösungen von Chlor-Kalium, -Natrium, -Ammonium
thium, -Baryum, -Strontium, -Calcium, -Magnesium, -Zink,
wefelsaurer Magnesia, kohlensaurem Natron und kohlen-
rem Ammoniumoxyd und salpetersaurem Cadmiumoxyd
d er stets einen Umtausch der Basen der Lösung und des
icats (in letzterem meistens der Kalkerde). Die Schnellig-
it der Substitution wechselte ausserordentlich. Die Chlor-
alien reagirten sichtlich in 2 — 3 Tagen. Chlorbaryum
d salpetersaures Cadmiumoxyd reagirten langsamer.
lorzink und Chlorstrontium schienen zuerst nicht zu rea-
ren, aber nach 12 Tagen wurde Kalkerde in Lösung ge-
den. Chlormagnesium tauschte sich noch langsamer mit
lkerde um.

4 Grm. pulverisirten Chabasits wurden mit 4 Grm.
ochsalz und 400 C.C. Wasser 10 Tage lang digerirt. Die
alyse des ursprünglichen Minerals (I.) und des nämlichen
ch der Einwirkung der Kochsalzlösung (II.) gab:

Theiles dieser Pflanze, welcher auf demselben aber ungedüngten Boden gewachsen, weniger Chlornatrium aber mehr Chlorkalium enthielt: es muss dabei ein Austausch der Basen im Boden stattgefunden haben.

Nicht nur die Basen, sondern auch die Säuren sind solcher Substitutionen fähig; besonders ist es hier die Phosphorsäure, welche als integrirender Theil in den Boden tritt. Diese Reactionen in Betreff der Säuren sind eben so complicirt wie die der Basen.

Weiter wendet sich nun Johnson zur Beantwortung der für unsere Zeit so wichtigen Frage, ob Wasser das Medium ist, durch welches die Mineralbestandtheile des Bodens in die Pflanzen übergehen. Veranlasst durch die Beobachtung, dass das Wasser, welches man durch Ackererde filtrirt, scheinbar nichts von den wichtigsten Pflanzennahrungsmitteln, d. h. Kali, Ammoniak und Phosphorsäure auflöst, dass im Gegentheil der Boden diese Stoffe aus Lösungen absorbirt, hat Liebig in neuerer Zeit den Schluss gezogen, dass die Pflanzen nicht direct aus wässriger Lösung ihre mineralischen Nahrungsmittel beziehen können; er führt zur Begründung dieser Ansicht Analysen von Quell-, Fluss- und Drainwasser an, welche fast frei sind von Kali und Ammoniak. Liebig meint an der betreffenden Stelle in seinen landwirthschaftlichen Briefen, dass es kaum denkbar wäre, dass so geringe Quantitäten von Phosphorsäure, Kali, Ammoniak, wie sie in solchen Wassern sich gelöst finden, von Einfluss auf die Vegetation sein sollten. Johnson theilt diese Ansichten Liebig's nicht; er ist der Ansicht, dass die Pflanzen gerade aus wässriger Lösung den nothwendigen Bedarf an Mineralsubstanz beziehen. Er stützt sich dabei auf die folgenden Thatsachen:

Henneberg und Stohmann fanden, dass wenn ein Boden mit Ammoniak gesättigt wurde, reines Wasser es bis zu einem gewissen Grade wieder auflöste.

100 Grm. Boden wurden mit 200 C.C. einer Salmiakauflösung (enthaltend 0,693 NH_3) behandelt und absorbirten 0,112 Grm. NH_3; als die Hälfte der Lösung abgegossen und durch eben so viel reines Wasser ersetzt wurde, verlor der Boden 0,009 Grm. Ammoniak als Resultat der Ver-

nnung; indem 100 C.C. der so verdünnten Lösung wieder rch reines Wasser ersetzt wurden, lösten sich 0,014 Grm. mmoniak aus dem Boden auf, und nach 5 Wiederholungen eses Processes gingen 0,053 Grm. oder fast die Hälfte s ursprünglich absorbirten Ammoniaks in Lösung.

Liebig selbst sagt (Ann. der Chem. CVI, 201): „Wenn hwefelsaures Ammoniak in sehr verdünnter Lösung in rührung mit einem Boden gebracht wird, welcher mit eselsaurem Kali gesättigt ist und nicht eine Spur seines ali an Wasser allein abgiebt, so löst sich augenblicklich rch das Ammoniaksalz eine gewisse Quantität Kali auf, lche leicht durch die gewöhnlichen Reagentien entdeckt rden kann."

Wenn nun ferner Liebig ausspricht, dass für Wasseranzen, deren Wurzeln keinen Boden berühren, andere setze in Beziehung auf die Aufnahme ihrer mineralischen hrung existiren müssen, dass diese ihre mineralische hrung aus dem umgebenden Medium entnehmen, so mmt ihm Johnson darin auch nicht bei und beruft sich f Stöckhardt's Versuche, durch die bewiesen ist, dass Cerealien und Leguminosen wie auch Klee und Rüben cht nur keimen, sondern sich auch kräftig entwickeln und ühen, wenn auch ihre Wurzeln niemals mit einem festen oden in Berührung kommen, sondern blos in Wasser hwimmen, welches die nöthigen mineralischen Salze in sung enthält. Es wurde sogar bei diesen Versuchen beachtet, dass Roggen und Hafer sich in normaler Weise r in Salzlösungen entwickelte, wenn dieselben 6—10000 al verdünnt waren. Auch muss daran erinnert werden, ss der Betrag an fixen Mineralsubstanzen in einer Pflanze r ein sehr geringer Bruchtheil (nach Boussingault $\frac{1}{15000}$) rjenigen Wassermenge ist, welche eine Pflanze unter gehnlichen Umständen während ihres Wachsthums verdunm lässt.

Es ist wahr, dass viele Quell-, Fluss- und Drainwasser rch die Analyse nur die geringsten Spuren Phosphorsäure, ali und Ammoniak erkennen lassen, aber wir können, ie Johnson sagt, vielleicht nicht mit Sicherheit folgern, ss sie wirklich an diesen Stoffen solchen Mangel haben,

denn es kann leicht passiren, wie alle Chemiker wissen, dass bei der Verdunstung einer grossen Masse Wasser Spuren von Salz fortgeführt werden können.

Aber selbst wenn wir zugeben, dass unsere Analysen genau sind, und dass Bodenwasser niemals mehr Kali enthält als Fluss- und Quellwasser, nämlich 2—10 Th. in 1000000, so ist daran zu erinnern, dass die Pflanze keineswegs gezwungen ist, sich in Betreff ihres Bedarfs an Mineralsubstanzen auf diejenige Quantität Wasser zu beschränken, welche sie verdunstet.

Die Wurzelzellen einer Pflanze, welche in eine Salzlösung getaucht werden, erregen in denselben osmotische Ströme. Die Assimilationsprocesse, welche in den Zellen vor sich gehen, übertragen beständig Substanzen in neue Gebilde oder entfernen sie sonst irgend wie aus dem Safte und bewirken ihre Ablagerung in fester Gestalt. Diess sind die primitiven Störungen der Ströme, und um die so aus den Flüssigkeiten der Wurzelzellen abgeschiedenen Substanzen zu ersetzen, müssen äussere in Lösung befindliche Materien innerlich diffundiren. Als ein Resultat dieses Grundsatzes sammelt, wie Johnson sagt, die Landpflanze das Erforderliche an Phosphorsäure, Kali, Kieselsäure u. s. w. aus den so enorm verdünnten Auflösungen *ebenso wie die Fucusarten ihr Jod aus dem Ocean sammeln*, obgleich die wunderbar feinen Reagentien für Jod uns kaum in den Stand setzen, diese Substanz selbst in höchst concentrirtem Seewasser zu entdecken, und doch kann Jod noch in einer Lösung entdeckt werden, von der es den $\frac{1}{400000}$ Theil beträgt. „Wenn man erwägt", sagt Liebig in der 5. Aufl. der Agric.-Chem. 1843, „dass das Meerwasser weniger als ein Milliontheil Jod enthält, dass alle Verbindungen des Jods mit Alkalimetallen in hohem Grade in Wasser löslich sind, so muss *man nothwendig in dem Organismus der Seetange, der Fucusarten, eine Ursache voraussetzen*, welche die Pflanzen bestimmt, während ihres Lebens das Jod in der Form eines löslichen Salzes dem Meerwasser zu entziehen und in der Weise zu assimiliren, dass es in das umgebende Medium nicht mehr zurückkehren kann. Diese Pflanzen sind für das Jod ähnliche Sammler, *wie die Landpflanzen für die Al-*

kalien." Diese Worte Liebig's stehen mit dem, was er heute über diese so enorm verdünnten Bodenlösungen spricht, in entschiedenem Widerspruche.

Das grosse Gesetz der Endos- und Exosmose ernährt nicht nur die Pflanzen aus so verdünnten Lösungen, sondern unterstützt wahrscheinlich die Bildung derselben. Graham hat beim Alaun und zweifach-schwefelsauren Kali gezeigt, dass die ungleiche Neigung der Glieder eines Doppelsalzes zur Diffusion mächtig genug ist, um es zu zersetzen.

Johnson möchte keineswegs die directe Wirkung der Wurzeln auf den Boden leugnen, die obwohl sehr dunkel und wie Liebig bei Entwickelung seiner neuen Ansichten sagt, „sehr schwer vorstellbar", Johnson in gewissen Fällen zugiebt. „Wir finden oft", sagt Liebig in den landwirth. Briefen, „auf Wiesen platte Kalkgeschiebe, die auf ihrer Oberfläche mit einem Netzwerk von kleinen Furchen bedeckt sind. Wenn diese Steine frisch aus dem Boden genommen werden, finden wir, dass jeder Furche eine Wurzel entspricht, welche ihren Weg in den Stein hineingefressen zu haben scheint." — Wir können in diesem Falle, sagt Johnson, zugeben, dass die Wurzeln auf die Stein gewirkt haben, ohne desshalb anzunehmen, dass die aufgelösten Substanzen in die Pflanze übergegangen sind oder als Nahrung aufgelöst wurden, denn in solchen Kalkböden ist oft eher der Ueberfluss als der Mangel an kohlensaurem Kalk ein Hinderniss für die Vegetation. Bei den Lycopodiaceen, welche Thonerde in grossen Quantitäten, verbunden mit Weinsäure (Berzelius) oder Aepfelsäure (Ritthausen) enthalten, sind wir, wenn irgendwo, gezwungen, auf die Pflanze selbst zu sehen, um uns über den Eintritt einer Substanz Rechenschaft zu geben, welche in allen unseren Culturpflanzen abwesend ist und andererseits so selten im Flusswasser gefunden wird, und dann in so geringer Quantität, dass der Verdacht in uns rege wird, dass dieselbe durch die Reagentien hineingekommen sein muss oder von suspendirten Substanzen herrührt.

XL.
Ueber die näheren Bestandtheile der Flechten.

Unter den jüngst der Untersuchung unterzogenen Flechten hat J. Stenhouse (*Proceed. of the Roy. Soc. XII*, 263) zweien seine Aufmerksamkeit zugewendet: der amerikanischen Varietät von *Roccella tinct.*, die aus der Gegend von Lima und Valparaiso unter dem Namen Lima-Kraut (*Lima-weed*) in den Handel kommt, und der *Rocc. tinct. variet. fuciformis*, welche der Verf. früher *Rocc. Montagnei* nannte und man im Handel als Angola-Kraut (*Angola-weed*) kennt.

Seit Schunck's Annahme, dass die Producte vom Kochen der Lecanor-, Erythrin- und Orsellinsäure mit Alkohol alle derselbe Aether der Orsellinsäure seien, hat sich nur Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 311) genauer mit den Flechtenstoffen beschäftigt. Der Verf. hat Hesse's Experimente wiederholt und bestätigt, dass das Erythrin aus der Angola-Flechte mit Alkohol in $C_{16}H_7(C_4H_5)O_8$ übergeht, dass dieser Aether mit Brom die Verbindung $C_{16}H_5Br_2(C_4H_5)O_8$ liefert, und dass das Erythrin mit kochendem Holzgeist in den entsprechenden Methyläther übergeht, welcher wiederum mit Brom die Verbindung $C_{16}H_5Br_2(C_2H_3)O_8$ giebt.

Durch Behandlung der α-Orsellinsäure aus der südamerikanischen *Rocc. tinct.* mit Weingeist und des entstandenen Aethers mit Brom erhielt der Verf. genau dieselbe Verbindung von gleichen Eigenschaften und gleicher Zusammensetzung wie aus dem Erythrin der Angola-Flechte. Die Annahme Schunck's hat sich hierdurch also bestätigt.

Kocht man getrocknetes Erythrin mit Amylalkohol und entfernt das überschüssige Fuselöl durch Destillation, so liefert der Rückstand glänzende plattenförmige Krystalle, wahrscheinlich der Amylverbindung, die jedoch nicht von einer harzigen Verunreinigung befreit werden honnten.

Erythroglucin. Der Verf. hat früher (s. dies. Journ. XLV, 182) ausgesprochen, dass die α-Orsellinsäure beim Kochen mit Alkalien Orcin und kein Erythroglucin liefert, und hat diess neuerdings bestätigt gefunden. Dagegen liefert der orsellinsaure Aether sowohl *Orcin* wie *Erythroglucin* bei derselben Behandlung. Das dabei erhaltene Erythroglucin hatte alle Eigenschaften dieses Körpers und auch dessen Zusammensetzung $C_8H_{10}O_8$ Da nun der Aether, aus der Orsellinsäure wie aus dem Erythrin bereitet, Erythroglucin giebt, so darf man wohl erwarten, dass die Lecanorsäure und andere Flechtensäuren ebenfalls Orcin und Erythroglucin liefern werden, und diess würde eine weitere Bestätigung von Schunck's Hypothese sein.

Unerwartet ist aber, dass der orsellinsaure Methyläther weder Erythroglucin noch ein homologes Product giebt, mag er aus der Orsellinsäure oder aus dem Erythrin bereitet sein. Es scheint daher zur Entstehung des Erythroglucins das Aethyl erforderlich zu sein.

Die Aehnlichkeit des Erythroglucins mit dem Mannit veranlasste den Verf. zu Versuchen mit Jodwasserstoffsäure (s. dies. Journ. LXXXVII, 123). Es ging ein dunkler ätherisch riechender ölartiger Körper mit viel freiem Jod in die Vorlage über, während ein humusartiger schwarzer Stoff in der Retorte blieb. Letzterer war unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und nicht zu reinigen. Der ölartige Stoff wurde nach Schütteln mit Quecksilber und Waschen mit Wasser etc. rectificirt. Er kochte bei 90° C. und hinterliess ein anderes Oel, welches viel höheren Siedepunkt besass und sich schnell zersetzte.

Das Destillat bei 90° hatte eine mit Jodpropyl oder Jodbutyl nahe Zusammensetzung, betrug aber zu wenig, um weiter untersucht werden zu können.

Tribrom-β-Orcin. Aus einer wässrigen Lösung von β-Orcin, welche mit Brom versetzt ist, krystallisiren Nadeln einer gebromten Verbindung, die nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Sie gleicht dem vom gewöhnlichen Orcin abgeleiteten Tribromorcin in ihren Eigenschaften und wahrscheinlich auch in ihrer Zu-

sammensetzung. Zu ihrer Analyse reichte das Material nicht aus.

Folgendes sind die Reactionen der wenigen gut untersuchten Flechtenstoffe, welche Licht über deren Constitution verbreiten:

Alkohol giebt mit Erythrin, Pikroerythrin, Wasser und Orsellinsäureäther:

$$C_{56}H_{30}O_{28} + 2.C_4H_6O_2 = C_{24}H_{16}O_{14} + 2.C_{20}H_{12}O_8 + 2\dot{H}$$

Pikroerythrin. Orsellinäther.

Alkalien zerfällen das Erythrin in Pikroerythrin und Orsellinsäure:

$$C_{56}H_{30}O_{28} + 2\dot{H} = C_{24}H_{16}O_{14} + 2.C_{16}H_8O_8,$$

weiterhin verwandelt sich das Pikroerythrin in Erythroglucin, Orcin und Kohlensäure, und die Orsellinsäure in Orcin und Kohlensäure:

$$C_{24}H_{16}O_{14} + 2\dot{H} = C_8H_{10}O_8 + C_{14}H_8O_4 + 2\ddot{C}.$$

Erythroglucin. Orcin.

$$2.C_{16}H_8O_8 = 2.C_{14}H_8O_4 + 4\ddot{C}.$$

XLI.

Notizen.

1) Ueber die Constitution des Phosphoroxychlorids.

Man pflegt nach Gerhardt's Vorgang die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die Salze einbasiger organischer Säuren so anzunehmen, dass neben den anderen Zersetzungsproducten stets ein Salz der dreibasigen Phosphorsäure entstehe, z. B.:

$$3(\dot{N}aC_4H_3O_3) + PO_2Cl_3 = 3(C_4H_3O_2Cl) + \dot{N}a_3\dddot{\dot{P}}$$

oder $6(\dot{N}aC_4H_3O_3) + PO_2Cl_3 = 6(C_4H_3O_3) + 3.NaCl + \dot{N}a_3\dddot{\dot{P}}$.

Der Nachweis für diese Art der Zersetzung war niemals geliefert, und als A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 113) experimentell Aufschluss darüber suchte,

fand er, dass bei derartigen Zersetzungen stets metaphosphorsaures Salz im Rückstand bleibe. Darnach geht die Einwirkung des Phosphoroxychlorids (wenigstens auf das essigsaure Natron) so vor sich:

$$3(\dot{Na}C_4H_3O_3) + PO_2Cl_3 = C_4H_3O_2Cl + 2.C_4H_3O_3 + 2.NaCl + \dot{Na}\dddot{P} \text{ oder}$$

$$4(\dot{Na}C_4H_3O_3) + PO_2Cl_3 = 4(C_4H_3O_3) + 3.NaCl + \dot{Na}\dddot{P}.$$

Daher erklärt sich auch aus erster Formel das reichliche Auftreten von wasserfreier Essigsäure neben dem Chloracetyl.

Die direct angestellten Versuche zum Nachweis der zuletzt angeführten Zersetzungsweise wurden so geleitet, dass die Einwirkung des Phosphoroxychlorids bei 160° zu Ende geführt, bis kein saurer Geruch mehr bemerkbar war, und der Rückstand in Wasser gelöst, analysirt wurde. Zu diesem Zweck trennte man das Chlornatrium durch wiederholte Fällung mit Weingeist so lange, bis die restirende Flüssigkeit ein in Salpetersäure lösliches Silbersalz gab. Die so gewonnene phosphorsaure Natronsalzlösung trocknete zu einer gummiartigen Masse ein und gab ein weisses, bei 110° weiches, in überschüssigem Natronsalz so wie in Salpetersäure leicht lösliches Silbersalz, aus letzterer Lösung durch Ammoniak wieder weiss fällbar.

Die Analyse dieses Silbersalzes ergab 64,4 statt 62,0 p.C. $\dot{Ag}$, entsprechend $\dot{Ag}\dddot{P}$, welches beim Auswaschen etwas Säure zu verlieren pflegt.

Wenn 3 Aeq. $\dot{Na}\bar{A}$ und 1 Aeq. PO_2Cl_3 nach zuletzt angeführter Art zersetzt werden, so muss der an Natrium gebundene Chlorgehalt 2 Aeq. = 28,8 p.C. betragen. Es wurde gefunden 30,8 p.C. (Verunreinigung durch ein wenig Silberphosphat) und 27,4 p.C.

Geht die Zersetzung zwischen 4 Aeq. $\dot{Na}\bar{A}$ und 1 Aeq. PO_2Cl_3 nach der letzten Voraussetzung vor sich, so muss das an Natrium gebundene Chlor = 32,45 p.C. betragen. Der Versuch ergab 32,47 p.C. Wäre sie nach Gerhardt's Annahme vor sich gegangen, würde man nur $\frac{2}{3}$ des gefun-

denen Chlors (21,4 p.C.) haben erhalten müssen. Als 6 Aeq. $\dot{Na}\bar{A}$ angewendet wurden, entstand ebenfalls nur metaphosphorsaures Natron, also blieben 2 Aeq. des Natronsalzes ausser chemischer Thätigkeit.

Anders verläuft der Process auch nicht, wenn statt des Natronsalzes das Barytsalz angewendet wird, nur nimmt der metaphosphorsaure Baryt leicht Wasser auf und bildet $\dot{Ba}\dot{H}_2\dddot{P}$. Die Eigenschaften des Barytsalzes, im starken Erhitzen zu schmelzen, sind eben solche Beweise dafür, wie die procentige Menge des in dem Rückstand enthaltenen Chlors.

Zersetzt man Barythydrat und Phosphoroxychlorid wechselseitig, so ist der Process ein anderer. Es entsteht alsdann der gewöhnliche phosphorsaure Baryt $(\dot{Ba}_2\dot{H})\dddot{P}$.

Daraus folgt, dass das Phosphoroxychlorid nicht das Chlorid sein kann, welches der dreibasigen Phosphorsäure entspricht, und dass es am richtigsten durch H. Rose's Formel $3.PCl_5 + 2\dddot{P}$ bezeichnet wird.

---

2) Homologe des Chinons.

Wenn unreine Phenylsäure (das Destillat zwischen 195 und 220°) oxydirenden Einflüssen bei Anwesenheit von Schwefelsäure unterworfen wird, so entstehen nach A. Rommier und Ed. Bouilhon (*Compt. rend. t. LV, p.* 214) Homologe des Chinons.

Man löst 2 Th. der unreinen Phenylsäure in 3 Th. englischer Schwefelsäure, verdünnt nach 24 Stunden das Gemisch mit dem sechsfachen Volum Wasser und erhitzt es mit Mangansuperoxyd in einer Retorte. Das gelbe Destillat enthält gelbe Tropfen, die schnell erstarren und auf einem Filter gesammelt werden. Diese Masse bezeichnen die Verf. als ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{16}H_8O_4$. Die eine davon nennen sie Phloron, die andere Metaphloron.

Das *Phloron* lässt sich aus dem Gemenge mit Wasser von 60° ausziehen, wobei das Metaphloron fest zurückbleibt,

während das Phloron schmilzt und sich löst. Beim Erkalten krystallisirt das Phloron in langen gelben Nadeln, denen einige kleine Krystalle von Metaphloron anhängen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird vollständige Reinigung bewerkstelligt.

Das Phloron bildet, wie erwähnt, lange gelbe, äusserst krystallisirbare Nadeln von jodähnlichem Geruch, die bei 60—62° schmelzen, bei 100° mit Wasserdämpfen sich zu verflüchtigen beginnen, aber theilweis dabei zersetzt werden. Sie lösen sich nur wenig in Wasser, am besten bei 60°, dagegen in Alkohol.

Alkalien bräunen die Lösung des Phlorons und Säuren scheiden nachher braune Flocken aus.

Schweflige Säure entfärbt Phloronlösung und verändert dieselbe derartig, dass nachmals das Phloron sich nicht mehr mit Wasserdämpfen verflüchtigt und beim Verdampfen der Lösung ein krystallisirbarer, sehr leicht in Wasser löslicher Körper entstanden ist.

Gewöhnliche kalte Salpetersäure löst Phloron, Wasser fällt es wieder heraus. Salzsäure färbt es roth und scheint sich mit ihm zu verbinden.

Das Phloron ist gegen polarisirtes Licht indifferent.

Metaphloron wird aus Wasser von 90° umkrystallisirt und liefert Gruppen kleiner Nadeln, die sich ein wenig mehr in heissem als in kaltem Wasser lösen und mit einem ähnlichen Geruch wie das Phloron behaftet sind.

Die Krystalle schmelzen bei etwa 125° und verhalten sich gegen Alkalien eben so wie das Phloron.

Die Analyse gab für beide Substanzen folgende Zahlen, entsprechend der Formel $C_{16}H_8O_4$:

	Phloron.	Metaphloron.	Berechnet.
C	70,05	69,86	70,58
H	5,90	6,02	5,88
O			23,54

Da die Formel indess durch keine Aequivalentbestimmung festgestellt ist, so halten die Verf. für wahrscheinlich, dass das Metaphloron ein Polymeres von dem des Phlorons sei.

3) Constitution des Erythrits.

Nach einigen Versuchen, welche V. de Luynes (*Compt. rend. t. LV, p.* 624) mit dem Erythrit angestellt hat, entscheidet sich derselbe für die schon von Berthelot dafür angegebene Formel $C_8H_{10}O_8$, und betrachtet ihn als einen vieratomigen Alkohol.

Erhitzt man nämlich Erythrit mit concentrirter Jodwasserstofflösung, so scheidet sich Jod aus und es destillirt neben Wasser und unveränderter Jodwasserstoffsäure ein schwere ölige Flüssigkeit. Dieselbe erscheint nach mehrmaliger Destillation, Behandeln mit Kali zur Entfernung des Jodüberschusses und Trocknen über Chlorcalcium als eine farblose, im Lichte gelb werdende Flüssigkeit, die die Augen stark angreift, schwerer als Wasser und unlöslich darin ist, leicht löslich in Alkohol und Aether und bei 120° siedet. Bei der Analyse gab dieselbe 25,8 p.C. C, 5,5 p.C. H und 69,2 p.C. J. Die Formel C_8H_9J erfordert:

C	26,1
H	4,9
J	69,0

Diese Flüssigkeit hat daher die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Butyljodürs.

Der Verf. erinnert daran, dass Wanklyn und Erlenmayer durch Behandlung des Mannits mit Jodwasserstoff (dies. Journ. LXXXVII, p. 123) Hexyljodid erhalten haben.

---

4) Ueber die Schmelzung des kohlensauren Kalkes und Darstellung künstlichen Marmors.

Es ist G. Rose geglückt, im Verein mit Herrn Dr. Siemens durch Glühen von Aragonit in einem möglichst luftdicht verschlossenem eisernen Tiegel, und von lithographischem Kalkstein und Kreide in einem Porcellangefäss mit eingeschliffenem Stöpsel Marmor zu erhalten. Besonders deutlich und dem kararischen Mormor ganz ähnlich war der aus Aragonit dargestellte Marmor.

(Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. Decbr. 1862.)

XLII.
Beiträge zur Mineralogie.

Von

F. A. Genth.

(Auszug aus Sillim. Journ. (2.) XXXIII. Nr. 98. p. 190.)

1) Gold, pseudomorph nach Nadelerz.

Für seine früher ausgesprochene Ansicht über die Ausscheidung des Goldes auf nassem Wege im Mineralreich hat der Verf. jüngst neue Belege in einer Pseudomorphose nach (Aikinit) Nadelerz bekommen. Das etwa 1½ □Zoll grosse und ¾ Zoll dicke, aus Georgia stammende Stück besteht aus grauweissem krystallinischen Quarz, der an einer Stelle unverändertes Nadelerz zeigt; anderwärts ist das letztere verwandelt theils in die Pseudomorphose von kohlensaurem Wismuthoxyd und Kupferoxyd, theils in Gold von grosser Reinheit, so dass das Gold den Mittelpunkt des pseudomorphosirten Krystalls einnimmt und die rhombische Krystallform besitzt.

2) Antimon-Arsen.

Findet sich in nierenförmigen, fein krystallinischen Massen auf der Ophirgrube, Grfsch. Washoe, Californien. Auf frischem Bruch ist es zinnweiss bis eisenschwarz, angelaufen graulich-schwarz. Es besteht zu Folge der Analyse, in welcher Antimon vom Arsen nach Levol's Methode getrennt wurde, in 100 Th. aus:

		nach Abzug des Quarzes.	Atomgew.	Berechnet nach $SbAs_{18}$.
Quarz	11,02			
Arsen	80,81	90,82	75,0	91,82
Antimon	8,17	9,18	120,3	8,18

Diese isomorphe Mischung gleicht also der von Marienberg (Rammelsberg, Handb. der Mineralchemie, p. 984).

3) Arsenverbindungen des Kupfers.

A. Whitneyit. Vom Nordufer des Oberen Sees erhielt der Verf. ein Erz, welches schon früher (1853) qualitativ von Torrey untersucht war. Es war braun und regenbogenfarbig angelaufen und bestand aus Whitneyit und Algodonit, die allmählich in einander übergehen.

Der Whitneyit war viel feinkörniger als der von der Pewa-Grube (s. dies. Journ. LXXIX, 505), hatte eine röthlich-graulich-weisse Farbe und auf frischen Bruchflächen keinen Glanz, bekam diesen aber durch Ritzen. Spec. Gew. 8,246—8,471. Härte etwas geringer als Flusspath. Bruch halbmuschlig. Etwas hämmerbar. Zusammensetzung:

Arsen	10,92	12,284	12,277
Kupfer	87,64	87,477	87,371
Silber	0,19	0,040	0,032
	98,75	98,801	99,680

B. Der *Algodonit* war grobkrystallinisch, grauweiss und metallglänzend, polirt silberweiss. Am reinsten bildet er kleine die Höhlungen auskleidende unbestimmbare Krystalle, deren Zusammetzung folgende war:

Arsen	15,30	—	16,72
Kupfer	84,22	84,10	82,35
Silber	0,32	0,34	0,30
	99,84		99,37

Zur Vergleichung analysirte der Verf. ein *Arseniure de cuivre* (*Domeyko*) aus *Cerro de las Seynas* (Chile), ein feinkörniges, stahlgraues, mattes Mineral, welches unter der Lupe grössere silberweisse eingesprengte Flecken verrieth. Es lässt sich schön poliren, hat dann den Glanz einer (60 procent.) Silber-Kupfer-Legirung, läuft schnell an und ritzt Flusspath schwierig. Spec. Gew. bei +25° C. = 7,603. Bruch halbmuschlig. Spröde. Zusammensetzung:

Arsen	17,46	16,94	16,44
Kupfer	81,82	82,33	83,11
Silber	Spur	Spuren	

C. Domeykit, dessen Vorkommen am Oberen See zuerst Hunt beobachtete, findet sich in der Regel vermengt mit Kupfernickel. Manchmal und namentlich stets auf fri-

rem Bruch scheint die Erzmasse homogen; aber nach
ngerer Zeit läuft der Domeykit an und dann sieht man
utlich das Gemenge. Neuerlich fand sich das Mineral in
r Nähe des Ganges Isle Royal. Es ist derb, auf frischem
uch zinnweiss bis stahlgrau metallglänzend, läuft schnell
gelb, roth und regenbogenfarbig, zuletzt braun. Bruch
eben halbmuschlig. Härte etwas geringer als Flusspath.
ec. Gew. 7,75 bei + 16° C. Stark mit Quarz untermischt.
isammensetzung:

Arsen	29.25	29,48
Kupfer	70,68	70,01

Demnach liefert auch die Kupferregion des Oberen
es, wie die Chiles, drei Arsenverbindungen des Kupfers,
e bisher noch an keinem anderen Fundort beobachtet sind.

Kupferglanz, pseudomorph nach Bleiglanz (Harrisit).

Die Anahme für die Pseudomorphie des Kupferglanzes,
elche der Verf. früher aufstellte (s. dies. Journ. LXXIII,
4), sieht er jetzt völlig bestätigt durch ein Exemplar aus
r Cantongrube, Georg., welches noch einen unveränderten
ern von Bleiglanz enthält.

Vor einiger Zeit erhielt der Verf. Handstücke dieser
eudomorphose von einem neuen Fundort, Grfsch. Polk in
ennesee. Hier findet sie sich in einem Feldspathgestein
eichzeitig mit Kupferkies, Schwefelkies, Blende, Granat
d Kalk-Epidot. Einige Exemplare enthalten einen Kern
eiglanz, andere sind fast reiner Kupferglanz, andere in
wischenstadien der Umänderung begriffen. Ein Theil des
upfers ist als Kupferindig da. Die Analyse ergab:

	1.	2.	3.	4.	5.	6. der Kern Bleiglanz.
Pb	12,55	11,38	2,85	1,07	0,41	84,33
Ag	0,50	0,73	1,10	0,20	0,16	0,72
Cu	—	67,45	74,90	76,40	70,44	0,94
Fe	0,51	0,40	0,40	0,65	4,11	0,20
S	20,17	20,04	20,75	20,60	24,07	14,27
Se	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	
Quarz	—	—	—	0,11		

Daraus ersieht man, dass in 4 der Zersetzungsprocess
n meisten fortgeschritten ist, dass alle Proben variable

Mengen von Bleiglanz, Silberglanz, Kupferindig, Ku
glanz und Schwefelkies enthalten. Sollten nicht
Field's Alisonit, $\acute{C}u_3\acute{P}b$, und Cuproplumbit, $\acute{C}u\acute{P}b_2$, s
unvollendete Pseudomorphosen sein? Aehnliches Res
gab eine Analyse Trippel's, die auf die Formel $\acute{C}$
führt.

5) Millerit (Haarkies).

In der Gapgrube, Grfsch. Lancaster, Pa., fand
jüngst eine bedeutende Menge Haarkies in concent
strahligen halbkugeligen Massen, häufig angelaufen
theilweis in Kupferglanz übergehend, und dann matt
schwarz, sonst messinggelb metallglänzend. Analyse:

	rein:	in der Zersetzung begriffen:
S	35,14	33,60
Cu	0,87	4,63
Ni	63,08	59,96
Fe	0,40	1,32
Unlösl.	0,28	0,54
	100,35	100,05

6) Automolith (Gahnit).

Dunkellauchgrüne, glasglänzende Krystalle von
Cantongrube. Zusammensetzung:

Quarz	2,37	Beimengungen.
$\dot{C}u$	1,23	
$\dddot{A}l$	53,37	Sauerstoffgehalt. 26,95
$\dddot{F}e$	6,68	
$\dot{F}e$	3,01	
$\dot{Z}n$	30,27	8,97
$\dot{M}n$	0,20	
$\dot{M}g$	3,22	
	100,35	

7) Pyrop

von Santa Fé (Neu-Mexico) in kleinen blutrothen bis br
rothen Krystallen von 3,738 spec. Gew. bei $+12^0$ C.
sammensetzung:

		Sauerstoff
$\ddot{\text{Si}}$	42,11	20,86
$\dddot{\text{Al}}$	19,35	9,85
$\dddot{\text{Cr}}$	2,62	
$\dot{\text{Fe}}$	14,87	9,47
$\dot{\text{Mn}}$	0,36	
$\dot{\text{Ca}}$	5,23	
$\dot{\text{Mg}}$	14,01	
Glühverlust	0,45	
	99,00	

entspricht nahezu der Granatformel $3.\dot{\text{R}}_2\ddot{\text{Si}} + \dddot{\text{Al}}_2\ddot{\text{Si}}_3$.

8) Kalk-Epidot

der Polkgrube, Ost-Tennessee. Undeutliche Krystalle grauer, ins Bläulichgrüne oder Grünbraune ziehender be. Spec. Gew. 3,344 bei $+12^0$ C. Häufig mit Kupfer-, Schwefelkies und Quarz durchzogen. Zusammenung:

$\ddot{\text{Si}}$	39,73	40,04
$\dddot{\text{Al}}$		30,63
$\dddot{\text{Fe}}$		2,28
$\dot{\text{Mn}}$		0,19
$\dot{\text{Ca}}$		25,11
$\dot{\text{Mg}}$		Spur
$\dot{\text{Cu}}$		0,24
Glühverlust		0,71
		99,20

Andere Varietäten grobkörnig, säulenförmig, grauweiss, leitet von Blende, Harrisit, Granat etc. fand Trippel zuammengesetzt:

$\ddot{\text{Si}}$	—	43,20
$\dddot{\text{Al}}$	29,08	29,60
$\dddot{\text{Fe}}$	2,73	2,88
$\dot{\text{Mg}}$	0,60	0,56
$\dot{\text{Ca}}$	23,93	22,72
Glühverlust	0,26	0,26
$\dot{\text{K}}$	Spuren	
		99,22

9) Leopardit.

Dieses eigenthümliche zuerst in der Nähe von Charlotte, Grfsch. Mecklenburg, N.-C., beobachtete Gestein findet sich auch anderwärts, z. B. bei der Steelegrube, Grfsch. Montgomery, N.-C. Es besteht aus einer Feldspathgrundmasse, durchsäet mit kleinen Krystallen von Feldspath, anscheinend Orthoklas, ist demnach ein wirklicher Porphyr. Die schwach seidenglänzende Grundmasse von gelblichweisser Farbe, die theilweis Orthoklas ritzte, theilweis nicht, schien völlig homogen und hatte folgende Zusammensetzung:

$\ddot{\text{Si}}$	75,92
$\dddot{\text{Al}}$	14,47
$\dddot{\text{Fe}}$	0,88
$\dot{\text{Mg}}$	0,09
$\dot{\text{Ca}}$	0,02
$\dot{\text{Na}}$	4,98
$\dot{\text{K}}$	4,01
Glühverlust	0,64
	100,01

10) Staurolith.

Die Analysen, welche der Verf. von einer Varietät dieses Minerals aus der Grfsch. Jackson, N.-C., und der Cantongrube gemacht hat, haben nicht die Unsicherheit über die stöchiometrische Zusammensetzung der Staurolithe.

Die analysirte Probe bestand aus kleinen gelblich- oder zimmtbraunen Krystallen von 3,792 spec. Gew. bei +27° C. und war begleitet von den Kupfer- und Bleierzen, welche für das Vorkommen auf der Cantongrube so bezeichnend sind:

$\ddot{\text{Si}}$	28,72	28,87	28,88
$\ddot{\text{Ti}}$	0,88	0,94	0,70
$\dddot{\text{Al}}$	49,02	49,42	49,20
$\dddot{\text{Fe}}$	9,34	9,64	9,55
$\dot{\text{Zn}}$	6,49 }	7,41	7,66
$\dot{\text{Mn}}$	— }		0,15
$\dot{\text{Mg}}$	3,19	3,29	3,17
$\dot{\text{Cu}}\text{Ag}$		Spuren	
Glühverlust	1,91	1,25	1,25

Wenn man die Basen $\dot{R}$ in Verbindung mit Thonerde als Spinell annimmt, so ist der Sauerstoffgehalt der überschüssigen Thonerde (14,81) zu dem des Eisenoxyds (2,85) im Verhältniss von 5 : 1. Der Sauerstoffgehalt der Basen $\dddot{R}$ verhält sich zu dem der $\ddot{Si}(\ddot{Ti}) = 6,47 : 5,60$. Daraus leitet sich nahezu die Formel $2.\dot{R}\ddot{A}l + \ddot{A}l_4\ddot{Si}_5$ ab. [Die Oxydationsstufe des Eisens hat der Verf. nicht ermittelt, er nimmt alles als $\dddot{Fe}$ an, obwohl schon Rammelsberg angiebt, dass der grössere Theil als $\dot{Fe}$ anwesend sei. D. Red.]

11) Chrysolith und dessen Zersetzungsproducte.

Den bisher bekannten auf Lava oder Basalte beschränkten Fundorten des Chrysoliths reiht der Verf. einen neuen an: Webster, Grfsch. Jackson, N.-C. Aus diesem Vorkommen folgert der Verf., dass die Chrysolithe wahrscheinlich die Quelle für die Entstehung der Talkschiefer und mancher Serpentine seien.

Die analysirten Varietäten sind:

a) Eine blass-graugrüne, körnig, sehr zerreiblich. Spec. Gew. 3,280 bei 12° C.

b) Eine dunkelgelblich-olivengrüne von 3,252 spec. Gew. bei 12° C., weniger zerreiblich.

Sie finden sich in einem (untersilurischen) Talkschiefer zugleich mit Chromeisenstein und einem dem Pyrosklerit und Serpentin ähnlichen Mineral.

	a.	b.	
Kieselsäure	41,89	40,87	40,74
Eisenoxydul	7,39	7,39	7,26
Nickeloxydul	0,35	0,50	0,39
Magnesia	49,13	—	49,18
Kalk	0,06	—	0,02
Thonerde, Kobaltoxydul und Manganoxydul		Spuren	
Glühverlust	0,82	0,50	0,76
Chromeisen und Quarz	0,58	1,27	1,83
	100,21		100,18

Selbst die reinsten Exemplare enthielten hier und da Flecken von Talk und einem chloritischen Mineral. Wo der Talk an Menge zunimmt, da bildet er zuerst schlanke

Krystalle, den Olivin durchsetzend; wo er vorherrscht, da treten die Ueberreste des Olivins in gelblichen oder bräunlichen matten Flecken oder Knötchen zwischen den grünweissen Blättern des Talks auf. Der letztere bestand aus:

Wasser	0,34
Kieselsäure	64,44
Thonerde	0,48
Eisenoxydul	1,39
Nickeloxydul	0,23
Magnesia	33,19
	100,07

Das dem Pyrosklerit ähnelnde Zersetzungsproduct des Chrysoliths scheint rhomboëdrisch zu krystallisiren mit basischer Spaltbarkeit. Härte = 2,5. Farbe dunkelbläulich bis bräunlichgrün, durchscheinend. Vor dem Löthrohr blättert es sich auf, wird silberweiss und schmilzt nicht. Zusammensetzung:

Kieselsäure	31,15	31,75
Thonerde	13,17	12,45
Chromoxyd	4,16	—
Eisenoxydul	4,83	4,94
Nickeloxydul	0,16	—
Magnesia	—	43,10
Kalk	0,17	—
Kali	—	0,06
Glühverlust	3,29	—

Diese Zahlen entsprechen nahezu der Formel $3.\dot{R}_3\dddot{Al} + 3.\dot{R}\dddot{Si} + \dot{H}$. Doch bleibt die Entscheidung noch vorbehalten.

Ein anderes Zersetzungsproduct des Chrysoliths glich dem Williamsit von der Grfsch. Lancaster, Pa. Es war ein dunkel-grünlich-grauer Serpentin mit körnigem Gefüge und kleinen schimmernden Flecken; einige Körner besassen noch Glasglanz wie unveränderter Chrysolith. Kleine Körner Chromeisen sind beigemischt. Die Analyse ergab:

Glühverlust	9,55
Chromeisen	0,57
Thonerde	0,31
Nickeloxydul	0,27
Eisenoxydul	7,17
Manganoxydul	Spur
Magnesia	38,62
Kalk	0,02
Kieselsäure	43,87
	100,88

entsprechend $2(\dot{R}_3\dddot{Si}_2) + 3\dot{H}$.

Nach Hunt's Analysen der amerikanischen Serpentine giebt es zwei Arten, von denen die eine Nickel und Chrom enthält, die andere völlig frei davon ist. Der Verf. muthmaasst, dass die erstere überall ein Zersetzungsproduct des Chrysoliths, letztere des Pyroxens und Amphibols sei. Das Vorkommen des Chrysoliths muss dann in den früheren Epochen unseres Planeten ein sehr reiches gewesen sein, und aus dieser Quelle haben auch die vulkanischen Laven und Basalte geschöpft, mit denen der fertige Olivin in die Höhe stieg.

Serpentin, der in langen faserartigen Massen vorkommt, ist nach dem Verf. häufig eine Pseudomorphose nach Asbest. Dahin gehören die grünlich-weissen, glanzlosen Massen aus der Gfsch. Lancester und Delavare in Pennsylvanien und der sogenannte Baltimorit. Anderwärts stammt der Chrysotil von Bronzit und Actinolit her (bei Marble, Grfsch. Delavare, Pa.).

Die Varietät *Marmolit* hält der Verf. mit G. J. Brush für eine Umwandlung des Brucits in Serpentin.

12) Kerolit,

milchweiss-bläulichweiss, wachsglänzend, von der Grfsch. Harford in Maryland besteht aus:

Wasser	20,91	—	—
Kieselerde	51,09	51,02	51,20
Eisenoxydul	0,23	0,26	0,22
Magnesia	28,28	27,91	26,81

13) Von dem Monazit,

diesem seltenen Mineral, hat der Verf. an einem Krystalle aus den Goldwäschen Todd's, Grfsch. Mecklenburg, N.-C., das spec. Gew. bestimmt. Er fand es = 5,203 bei 12° C.

XLIII.
Ueber die Schwefelungsstufen des Eisens und das Schwefeleisen der Meteoriten.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Decbr. 1862.)

Eine Untersuchung meteorischen Schwefeleisens gab mir Veranlassung, gewisse ältere Angaben über die Verbindungen beider Körper zu revidiren. Es hat dieser Gegenstand in neuerer Zeit keinen Bearbeiter gefunden, weil die Resultate der früheren Versuche von Stromeyer und Berzelius, worauf fast allein unsere Kenntniss von den Sulfureten des Eisens beruht, im Ganzen einfach und erschöpfend zu sein scheinen.

I. Verhalten des Eisens zum Schwefel in höherer Temperatur.

Durch Erhitzen von Eisenfeile und Schwefel erhielt Proust ein Schwefeleisen mit 37,5 p.C. Schwefel, d. h. eine Verbindung, welche auf 28 Eisen 16,8 Schwefel enthält. Da die Zahlen 28 und 16 die Aeq. des Eisens und des Schwefels sind, so hat Proust ein Schwefeleisen erhalten, welches aus je 1 At. beider bestehend, also *Eisensulfuret*, nur mit einem geringen Ueberschuss an Schwefel war.

Man beruft sich heut zu Tage auf Stromeyer, der behauptet habe, das künstliche Schwefeleisen habe die Zusammensetzung des Magnetkieses, d. h. etwa 40 p.C. Schwefel, oder auf 28 Eisun 18⅔ Schwefel, oder 7 gegen 8 At. Allein das ist ein Irrthum. Stromeyer sagt nur, das künstliche Schwefeleisen enthalte stets unverbundenes Eisen beigemengt, und entwickelte desshalb mit Säuren etwas Wasserstoff; das künstliche Schwefeleisen, welches nach ihm

gleich dem Magnetkies zusammengesetzt ist, hat er gar nicht aus Schwefel und Eisen dargestellt, sondern er hat theils Eisenoxyd mit Schwefel erhitzt, theils Strahlkies destillirt. Von den Producten, die auf diese Art entstehen, wird weiterhin die Rede sein.

Indem aber Stromeyer in einer und derselben Abhandlung eine neue und richtige Beobachtung mit einer ganz falschen Erklärung verknüpfte, hat er ein eigenthümliches Missverständniss in der Wissenschaft hervorgerufen. Er hatte gefunden, dass der Magnetkies und das von ihm künstlich dargestellte Schwefeleisen beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure eine Abscheidung von Schwefel geben und dessen ungeachtet sah er diese Körper als Schwefeleisen im Minimo des Schwefels an.

Berzelius machte sofort darauf aufmerksam, dass diess nicht der Fall sein könne, und indem er zu glauben schien, Stromeyer habe sein künstliches Schwefeleisen direct aus den Bestandtheilen dargestellt, erklärt er, dass auf diesem Wege nur dann das wahre Schwefeleisen im Minimo, d. h. das dem Oxydul entsprechende, 1 At. Schwefel enthaltende Eisensulfuret, sich erhalten lasse, wenn die Masse nicht zum Schmelzen komme, denn im anderen Fall löse sie Schwefel auf und es entstehe die Magnetkiesmischung, die er als Verbindung von Sulfuret und Sesquisulfuret betrachtete. Berzelius' Vorschrift zur Darstellung des reinen Eisensulfurets leidet indess an einem inneren Widerspruch, und beweist im Grunde, dass auch bei Anwendung von überschüssigem Schwefel das Eisensulfuret in hoher Temperatur nichts davon zurückhält.

Eine sichere Methode, reines Eisensulfuret darzustellen, verdanken wir seit langer Zeit H. Rose, welcher gezeigt hat, dass die höheren Schwefelungsstufen des Eisens, z. B. der Schwefelkies, sich durch Erhitzen in Wasserstoffgas leicht in Sulfuret verwandeln.

Nach dem Angeführten scheint mir, als habe nach Proust Niemand die Zusammensetzung des gewöhnlichen aus Schwefel und Eisen dargestellten Schwefeleisens untersucht; ich wüsste nicht, dass Proust's Angabe factisch widerlegt worden wäre, denn dass das Präparat die Zu-

sammensetzung des Magnetkieses habe, ist, wie eben gezeigt, eine nur irrthümlich Stromeyer zugeschriebene Behauptung.

Ich habe reines Eisen, aus Eisenoxyd durch Wasserstoff reducirt, mit einem Ueberschuss von Schwefel bei verschiedenen Temperaturen zusammengeschmolzen. Stieg die Temperatur nicht bis zum Glühen, so wurde *Eisenbisulfuret* erhalten; erhitzte ich, so weit Glasgefässe diess erlaubten, so bekam ich *Eisensesquisulfuret*, was auch mit älteren Angaben von Proust, Bucholz und Gehlen im Einklang steht; liess ich endlich die Masse in starker Glühhitze (im Windofen) zum Schmelzen kommen, so erhielt ich *Eisensulfuret*, d. h. ein Schwefeleisen, welches weder mit Säuren noch in Wasserstoff freien Schwefel liefert. Hierdurch bestätigt sich mithin die alte Angabe von Proust.

Obgleich das gewöhnliche käufliche Schwefeleisen wohl niemals aus reinen Materialien dargestellt wird, so habe ich es doch untersucht, da es mir schon längst aufgefallen war, dass es bei seiner Verwendung zur Darstellung von Schwefelwasserstoff nie einen sichtlichen Absatz von Schwefel gegeben hatte, wie diess beim Magnetkies der Fall ist. Ich benutzte ein wohlgeschmolzenes, krystallinisches Präparat von Magnetkies ähnlicher Farbe, ganz homogen in der mit Blasenräumen erfüllten Masse, dessen spec. Gew. = 5,067 war. Beim Pulvern waren wenigstens gröbere Theile von Eisen nicht zu bemerken; das Pulver war wenig magnetisch, und ich bedurfte längerer Zeit, um mittelst des Magnets eine noch nicht 0,4 Grm. betragende Menge auszuziehen. Als dieselbe analysirt wurde, ergab sie $9\frac{3}{8}$ p.C. Schwefel, zum Beweis, dass wirklich einzelne Theilchen von metallischem Eisen (die gewiss allein magnetisch sind) dem Präparat anhängen.

Wurde dieses Schwefeleisen fein gepulvert so lange geröstet, bis es vollständig in Eisenoxyd verwandelt war, so gab es (im Mittel der Versuche) 97,4 p.C. desselben, d. h. 68,2 p.C. Eisen, mithin 31,8 Schwefel, Zahlen, welche, vom Magnetkies weit entfernt, etwa 6 At. Eisen gegen 5 At. Schwefel entsprechen, so dass das gewöhnliche Schwefeleisen eben nichts anderes ist als Eisensulfuret, gemengt

mit etwas Eisen. In Wasserstoffgas erleidet es einen geringen Verlust, der nicht in Schwefel besteht; es bildet sich dabei etwas Wasser, welches zum Theil wohl von einer kleinen Menge Eisenoxyd oder Oxydoxydul herrühren mag.

Wenn man eine grössere Menge eines solchen Schwefeleisens fein reibt, mit Schwefel mengt und im Tiegel einer starken Hitze aussetzt, so erhält man eine gesinterte Masse von der Farbe des ursprünglichen Präparats. Ihr spec. Gew. ist nun = 4,79. Sie verliert beim Glühen im Wasserstoff nicht am Gewicht. Eine Analyse ergab 64,2 Eisen gegen 35,8 Schwefel, d. h. 28 : 15,6, also nahezu 28 : 16; d. h. das gewöhnliche Schwefeleisen hat sich nun in reines Eisensulfuret verwandelt.

Wie mich dünkt, ist hierdurch der alte Irrthum beseitigt, dass das Eisen in der Hitze mehr als 1 At. Schwefel zurückhalte, und Proust's Analyse gerechtfertigt.

Wie oben bemerkt, habe ich aus reinem Eisen und Schwefel in niederen Temperaturen die beiden höheren Schwefelungsstufen, das Sesqui- und Bisulfuret, erhalten. Es liess sich erwarten, dass diese auch entstehen würden, wenn man das gewöhnliche Schwefeleisen mit Schwefel nicht bis zum Glühen erhitzte; ich habe diese Versuche indessen mehr in der Absicht angestellt, um zu erfahren, ob sich dabei nicht die Magnetkiesverbindung bilde. Letztere habe ich zwar nicht, wohl aber das Sesquisulfuret erhalten, freilich nicht rein, sondern gemengt mit Sulfuret, so dass es in Wasserstoff höchstens 12,6 p.C. anstatt 15,4 p.C. verlor. Eine noch niedrigere Temperatur hätte ohne Zweifel Bisulfuret geliefert.

II. Verhalten des Eisenoxyds zum Schwefel.

Stromeyer führt an, er habe durch mehrmaliges Erhitzen von Eisenoxyd mit Schwefel eine dem Magnetkies gleiche Verbindung aus 59,85 Eisen und 40,15 Schwefel erhalten.

Meine Versuche wurden mit einem ganz reinen Eisenoxyd (aus oxalsaurem Eisenoxydul) bei sehr verschiedenen

Temperaturen ausgeführt; es wurde dabei immer ein grosser Ueberschuss an Schwefel angewandt.

Setzt man das Gemenge der starken Hitze eines gut ziehenden Windofens einige Stunden aus, so erhält man eine gesinterte Masse, von der Farbe des Magnetkieses, die jedoch kaum magnetisch ist. Diess ist *Eisensulfuret*, gemengt mit einigen Procenten Eisenoxyd, welche beim Glühen in Wasserstoff sich durch Wasserbildung verrathen. Auch durch wiederholtes Glühen der gepulverten Masse mit Schwefel wird das Präparat nie ganz sauerstofffrei, weil sich wohl der Schwefel früher verflüchtigt, ehe alles Eisenoxyd zersetzt ist.

Erhitzt man Eisenoxyd und überschüssigen Schwefel in verschlossenen Gefässen bei niederen Temperaturen, so erhält man, je nach der Hitze, gelbgraue oder dunkle Pulver, deren Gewicht um so grösser ist, je geringer die Hitze; da sie aber ausser Eisen und Schwefel auch Sauerstoff enthalten, so giebt ihre Menge keinen Aufschluss über ihre Natur. Ich bin noch damit beschäftigt, zu untersuchen, ob sich auf diesem Wege bestimmte Verbindungen bilden.

III. Verhalten von Eisenoxyd zu Schwefelwasserstoff.

Was wir hierüber wissen, beschränkt sich auf die Angaben von Berzelius, dass nämlich bei Temperaturen unter oder bis 100° sich Eisensesquisulfuret, bei Temperaturen über 100°, aber unterhalb der Glühhitze, sich Eisenbisulfuret bilde, weil in diesem Fall ein Theil des Schwefelwasserstoffs zersetzt und Wasserstoff frei werde, während der Schwefel sich mit dem anfangs entstandenen Sesquisulfuret verbinde. Berzelius hat aber, wie es scheint, das Detail dieser interessanten Versuche nicht publicirt, so dass man nicht weiss, ob er die Zusammensetzung der entstandenen Producte wirklich durch die Analyse ermittelt, oder nur aus ihrer Menge erschlossen, und ob er das Freiwerden von Wasserstoff wirklich beobachtet hat.

Ich habe mich vorläufig darauf beschränkt, die Einwirkung beider Körper bei Temperaturen nahe unterhalb der Glühhitze zu untersuchen. Der Versuch wurde von

Zeit zu Zeit unterbrochen, die Gewichtszunahme des Eisenoxyds bestimmt, das entstandene graue pulvrige Product in allen Theilen gemengt und von neuem der Wirkung des Schwefelwasserstoffs ausgesetzt. Die flüchtigen Producte, Wasser und freier Schwefel wurden fortgetrieben. In zwei unabhängigen Versuchen erhielt ich nach wiederholter Behandlung eine und dieselbe Menge, nämlich von 100 Th. Eisenoxyd 124 Th. des Products, welches auf Grund der Analysen als ein Oxysulfuret, bestehend aus 1 At. Eisenoxyd und 3 At. des ihm entsprechenden Sesquisulfurets betrachtet werden muss, und beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen schweflige Säure entwickelt. Beim Glühen in Wasserstoff verliert es 18½ p.C., wovon genau ⅓ = Sauerstoff, ⅔ = Schwefel sind, und verwandelt sich in ein Gemenge von 1 At. Eisen und 3 At. Eisensulfuret.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei niederer Temperatur sich Oxysulfurete bilden, welche reicher an Eisenoxyd sind, worüber weitere Versuche Aufschluss geben werden.

Die Existenz von Oxysulfureten ist beim Eisen bisher unbeachtet geblieben. Ich habe schon oben erwähnt, dass man aus Eisenoxyd und Schwefel in gelinder Hitze sauerstoffhaltige Producte erhält, von denen ich vorläufig aber nicht entscheiden mag, ob sie Gemenge sind. Berzelius hatte schon auf diesem Wege ein braunes magnetisches, beim Erhitzen leicht verglimmendes Pulver erhalten, welches sich in Säuren ohne Schwefelwasserstoff zu entwickeln zu einem Oxydulsalz auflöste, und welches ein Oxysulfuret gewesen sein kann. Ich habe, dem bereits Angeführten zufolge, die Versuche in dieser Richtung noch nicht so weit fortgesetzt, um darüber etwas sagen zu können*).

---

*) Man könnte fragen: Wie kommt es, dass Berzelius da ein reines Schwefeleisen erhalten hat, wo ich ein Oxysulfuret erhielt? Hierauf erwidere ich, dass Fe_2S_3 53,8, das Oxysulfuret 56,8 p.C. Eisen enthält; dass jenes 15,38, dieses 16,31 p.C. in Wasserstoff verlieren, dass man also beide Verbindungen nur unterscheiden kann, wenn man die Menge des Schwefels bestimmt. Leicht entsteht also

IV. Verhalten des Schwefelkieses in der Hitze.

Was aus dem Schwefelkies bei starkem Erhitzen werde, ist bis jetzt eigentlich immer zweifelhaft geblieben. Stromeyer erhielt (wenigstens aus Strahlkies) die dem Magnetkies entsprechende Verbindung; Berzelius führt ebenfalls an, dass der Schwefelkies nicht die Hälfte, sondern nur $\frac{3}{7}$ seines Schwefels verliere. Dagegen fand Bredberg bei Versuchen mit Fahluner Schwefelkies, dass derselbe in starker Hitze geschmolzen, sich in Eisensulfuret verwandelt, welches er analysirt hat.

Ich liess gepulverten Schwefelkies von Freiberg in einem verschlossenen Tiegel einige Stunden stark glühen. Der Rückstand war nicht geschmolzen, sondern stellte ein blaugraues unmagnetisches Pulver dar, dessen spec. Gew. = 4,494 war, welches in Wasserstoff 3,8 p.C. Schwefel verlor, und 61 Eisen gegen 39 Schwefel, d. h. 28 Eisen gegen 18 Schwefel enthielt, mithin eine dem Magnetkies entsprechende Zusammensetzung hat.

Ich habe den Schwefelkies über der Lampe in Porcellan und Glasgefässen in einem Strom trockner Kohlensäure geglüht und ganz dasselbe Resultat erhalten. Der Verlust betrug etwa 24 p.C.*).

Hierdurch bestätigt sich Stromeyer's Angabe, und das von Bredberg erhaltene Sulfuret ist vielleicht das Product einer noch stärkeren Hitze, als bei allen diesen Versuchen angewandt wurde.

V. Ueber die Zusammensetzung des Magnetkieses.

Die Analysen, welche zur Berechnung dienen können, sind: Magnetkies von Treseburg (Stromeyer); aus Brasilien und von Fahlun (Plattner); von Bodenmais

---

die Frage: hat Berzelius dieses Oxysulfuret für das reine Sesquisulfuret angesehen?

$$100 \,\dddot{\text{F}}\text{e} = 130 \,\text{F}'''\text{e}.$$

Ich erhielt 124 Th. Oxysulfuret.

*) Bliebe Eisensulfuret zurück, so müsste er fast 27 p.C. ausmachen.

.. Rose und Graf Schaffgotsch). Alle gehören einer
:it an, in welcher das Atomgewicht des Eisens zu niedrig
genommen wurde, bedürfen daher einer kleinen Correction.
h theile das Resultat der desfallsigen Rechnung hier mit
d setze den aus der Differenz berechneten Schwefelgehalt
neben, weil ich glaube, dass die Eisenbestimmung im
erhältniss weit genauer ist als die Schwefelbestimmung
ie Analysen haben auch immer einen Ueberschuss ge-
fert).

			Fe	S
1)	Treseburg.	Stromeyer.	59,86	40,14
2)	Brasilien.	Plattner.	60,20	39,80
3)	Fahlun.	Derselbe.	60,29	39,71
4)	Bodenmais.	Schaffgotsch.	61,15	38,85
5)	„	Derselbe.	61,19	38,81
6)	„	H. Rose.	61,56	38,44

Der Eisengehalt schwankt also von 59,86 bis 61,56 p.C.,
h. um 1,7 p.C. Diess würde bei einer sehr einfach zu-
mmengesetzten Verbindung nicht viel bedeuten; anders
; es beim Magnetkies, dessen Schwefeleisen dem Sulfuret
nahe liegt. Hier ändert sich das Verhältniss der Atome
n Eisen und Schwefel (oder das Verhältniss von Sulfuret
d Sesquisulfuret in der Verbindung), je nachdem man
e Extreme oder das Mittel der Analysen als Grundlage
ählt. Denn man kann sich leicht überzeugen, dass

Stromeyer's Analyse $= Fe_6S_7 = \overset{\prime}{Fe}_4\overset{\prime\prime\prime}{\bar{F}e}$

H. Rose's Analyse $= Fe_{11}S_{12} = \overset{\prime}{Fe}_9\overset{\prime\prime\prime}{\bar{F}e}$

das Mittel aller Analysen $= Fe_8S_9 = \overset{\prime}{Fe}_6\overset{\prime\prime\prime}{\bar{F}e}$

ıtspricht.

Man möchte glauben, dass ein so einfacher [illegible]
ie das Glühen des Magnetkieses in Wasserstoff [illegible]
rage entscheiden könnte. Denn diejenige Menge [illegible]
l, welche bei dem Uebergange des Magnetkieses [illegible]
ılfuret frei wird, ist für

$Fe_6S_7 = \frac{1}{7} : 40 = 5{,}714$ p.C.

$Fe_7S_8 = \frac{1}{8} : 39{,}5 = 4{,}937$ „

$Fe_8S_9 = \frac{1}{9} : 39{,}13 = 4{,}348$ „

$Fe_9S_{10} = \frac{1}{10} : 38{,}84 = 3{,}884$ „

$Fe_{10}S_{11} = \frac{1}{11} : 38{,}6 = 3{,}5$[illegible] „

$Fe_{11}S_{12} = \frac{1}{12} : 38{,}4 =$ [illegible] „

also Werthe, deren Unterschiede sich leicht sollten erkennen lassen. Nun gab der Magnetkies

aus Brasilien 4,92 p.C. } Plattner
von Fahlun 4,72 „ }
von Bodenmais 3,36 „ Graf Schaffgotsch.

Sind nun desshalb die Ausdrücke Fe_7S_8 für jene beiden, und $Fe_{11}S_{12}$ für den letzteren gerechtfertigt? Jedenfalls bedarf es noch weit mehr Analysen, um die Frage zu entscheiden, ob der Magnetkies $\overset{\prime}{Fe}_n\overset{\prime\prime\prime}{Fe}_m$ sei, was schon früher Graf Schaffgotsch zu beweisen suchte.

Die häufige Gegenwart von Schwefelkies könnte die Vermuthung begründen, dass der schwefelärmste Magnetkies auch der reinste gewesen sei. In diesem Fall müssen wir der Analyse H. Rose's, also der Formel $Fe_{11}S_{12}$ $= \overset{\prime}{Fe}_9\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$ den Vorzug geben.

Für jetzt möchte es am besten sein, die Formel Fe_8S_9 $= \overset{\prime}{Fe}_6\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$ anzunehmen, welche dem Mittel der Analysen am nächsten kommt.

V. Das specifische Gewicht der Schwefelungsstufen des Eisens.

Das specifische Gewicht des Eisensulfurets, FeS, und zwar des aus Schwefelkies durch Wasserstoff reducirten ist von G. Rose gefunden = 4,668—4,726
Ich fand das durch Glühen von gewöhnlichem Schwefeleisen mit Schwefel dargestellte = 4,790
Dasselbe nach dem Glühen in Wasserstoff = 4,846
Die durch Glühen von Schwefelkies entstehende Verbindung Fe_8S_9 = 4,494
Es scheint also, dass das Sulfuret = 4,7—4,8 wiegt.
Die künstliche Verbindung Fe_8S_9 ist = 4,5,
die natürliche, krystallisirte, der Magnetkies = 4,6.
Endlich das krystallisirte Bisulfuret wiegt
als zweigliedriger Speerkies 4,85—4,9
als regulärer Schwefelkies 5,0—5,2.

Die Dichte der Schwefelungsstufen des Eisens steht zu den relativen Mengen der beiden Bestandtheile nicht in directer Beziehung.

VI. Ueber das Schwefeleisen der Meteoriten.

Durch die Untersuchungen von G. Rose ist das Vorkommen des Magnetkieses in den Meteorsteinen von Juvenas und Stannern ausser Zweifel gesetzt. Berzelius äusserte später die Vermuthung, dass auch Eisensulfuret im Meteoreisen enthalten sei, und bezeichnete dessen Analyse als sehr wünschenswerth.

Bei meinen Versuchen mit dem Meteoreisen von Seeläsgen bemühte ich mich, auch die darin vorkommenden cylindrischen Massen von Schwefeleisen für sich zu analysiren. Indem ich die darin gefundenen $1\frac{1}{3}$ p.C. Nickel nebst so viel Eisen in Abzug brachte, als für die Mischung des umgebenden Nickeleisens erforderlich war, ergab sich in der That für das Schwefeleisen die Zusammensetzung des Sulfurets.

Aehnliche Versuche hat Taylor mit dem Schwefeleisen des Meteoreisens von Toluca angestellt. Allein er fand darin $7\frac{1}{4}$ p.C. Nickel und Kobalt. Da nun das Nickeleisen dieses Meteoriten selbst nur kaum 10 p.C. dieser beiden Metalle enthält, so müsste man annehmen, das Schwefeleisen sei nickelhaltig, was doch sehr fraglich ist, wie denn überhaupt die Analyse einer Wiederholung bedarf.

Das Meteoreisen von Knoxville, Tazewell County, Tennessee, enthält nach Smith ein graues Schwefeleisen, welches die Zusammensetzung des Sulfurets hat, man mag den geringen Nickelgehalt ($\frac{1}{3}$ p.C.) als der Hauptmasse angehörig betrachten oder nicht.

Vor Kurzem theilte mir Herr G. Rose ein Schwefeleisen aus dem Meteoreisen von Sevier County, Tennesee, mit, welches im Ansehen an Magnetkies erinnert, und einzelne metallische Theilchen von Nickeleisen enthält, die dem Magnet folgen. Ich habe in zwei Analysen 1,5—1,9 p.C. Nickel gefunden, und die Verhältnisse des Schwefels und Eisens der Art, dass bei der Hinzurechnung des Nickels zu letzteren auch hier Eisensulfuret sich ergiebt.

Indessen halte ich weder diese noch meine früheren Versuche mit den Einschlüssen des Meteoreisens von Seelägen für hinreichend, um die Frage: ob Magnetkies? ob Sulfuret? sicher zu entscheiden, die allerdings wegen der geringen Zusammensetzungsdifferenz des Sulfurets und des Magnetkieses sehr schwierig ist. Denn wenn man von der Ansicht ausgeht, das Schwefeleisen sei in allen Fällen Magnetkies, so wird die in Abzug zu bringende Menge Eisen um etwas grösser, allein dieses Mehr ändert das Verhältniss von Nickel und Eisen nur in geringem Grade; die Rechnung allein gewährt mithin keine Sicherheit.

Wenn man sich erinnert, dass es sowohl nickelhaltige Magnetkiese giebt (Modum, Klefva, Pennsylvanien), als auch, dass nach Scheerer in Norwegen ein nickelreiches Eisensulfuret vorkommt, welches nach den Flächen des Oktaëders spaltbar sein soll, wird man auch in dem Schwefeleisen der Meteoriten einen Nickelgehalt voraussetzen dürfen, und dann wird es noch weit weniger gerechtfertigt sein, denselben lediglich einer Beimengung von Nickeleisen zuzuschreiben. Nun giebt Magnetkies in Wasserstoff Schwefel ab, Eisensulfuret aber nicht. Ich habe diesen Versuch mit dem zuletzt erwähnten Schwefeleisen angestellt und in der That 1,2 p.C. freien Schwefel erhalten. — Magnetkies und Eisensulfuret unterscheiden sich in ähnlicher Art beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure. Ich erhielt im vorliegenden Fall 1,44 p.C. Schwefel. Diese Versuche lehren zwar, dass die Substanz nicht reines Sulfuret sein könne, allein sie ergeben andererseits viel weniger Schwefel als Magnetkies unter gleichen Umständen.

Das specifische Gewicht des Schwefeleisens im Meteoreisen ist

von Seelägen	=	4,787
von Toluca	=	4,822
von Knoxville	=	4,75
von Sevier Co.	=	4,817

gefunden. Jede Beimengung von Nickeleisen muss aber das specifische Gewicht des reinen Schwefeleisens erhöhen, so dass auch diese Bestimmungen nicht als Beweise dienen können.

Will man also die Existenz des Eisensulfurets im Meteoreisen durch die Analyse von Smith nicht als hinlänglich begründet erachten, so wird es weiterer Untersuchungen bedürfen, die Frage zu lösen. Ich hoffe, später auf diesen Gegenstand zurückkommen zu können.

XLIV.
Ueber den angeblichen Stickstoffgehalt des Roheisens.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Monatsbcr. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Decbr. 1862.)

Bekanntlich ist in den letzten Jahren die Behauptung aufgestellt worden, dass Stahl und Roheisen, ja selbst Stabeisen, *Stickstoff* enthalten, und es hat sich in Frankreich zwischen Frémy und Caron eine weitläufige Discussion entsponnen, indem Jener den Stickstoff als einen wesentlichen, dieser als einen zufälligen Bestandtheil der genannten Körper betrachtet.

Was den Stahl betrifft, so behauptet Frémy, dass bei der Bildung des Cementstahls das Stabeisen Kohlenstoff und Stickstoff aufnehme, dass der Stahl diesen Stickstoff beim Glühen in Wasserstoff in der Form von Ammoniak verliere und dadurch zu Stabeisen werde, dass die Rückstände, welche Stahl beim Behandeln mit Säuren oder mit Kupferchlorid giebt, stickstoffhaltig seien, und dass schon sehr geringe Mengen Stickstoff die Stahlbildung hervorrufen, wie denn Bouis in einem Gusstahl angeblich $\frac{1}{500000}$ Stickstoff bestimmt haben will*).

---

*) Auch Boussingault hat sich als Vertheidiger von Frémy's Behauptungen erklärt, und giebt an, im Gusstahl seien $\frac{7}{100000}$ eines Procentes an Stickstoff enthalten.

Aber der Stickstoffgehalt in den Eisenarten ist
vor länger als 20 Jahren von Schafhäutl in M
behauptet worden*), welcher sagt, dass manches Ro
mit Kali Ammoniak entwickele, dass der beste en
Gusstahl 0,18 p.C. Stickstoff enthalte, dass die Rück
vom Auflösen des Eisens in Säuren stickstoffhaltig
Obwohl nun später Marchand durch eine Reihe vo
suchen zu dem Schluss gelangt war, ein Stickstoff
sei im Roheisen und Stahl nicht mit Sicherheit anzune
auch die Rückstände beim Auflösen derselben frei
Stickstoff gefunden hatte, so hat doch Frémy ne
seine Behauptungen auch für das Roheisen gelten
machen gesucht und sogar die kühne Hypothese
gestellt, Roheisen und Stahl seien Verbindungen
Eisen mit einem aus Kohlenstoff und Stickstoff besteh
Radical, dessen Zusammensetzung durch Substitution
ändert werden könne, und dessen Zersetzungsproducte
Auflösen dieser Stoffe in Säuren zum Vorschein kom

Es scheint, dass Frémy's Ideen durch die inter
ten Versuche Wöhler's und Deville's, nach welche
Kiesel und Titan sich in der Hitze mit dem Stickst
Luft direct verbinden, eine Stütze erhalten könnten. F
sich doch Cyankalium im Eisenhohofen, ist die kupfer
krystallisirte Substanz, welche man mit Wollaston
für Titan hielt, doch nach Wöhler ein Cyan-Stickstoff
und hat noch neuerlich H. Rose in der Kieselsäure
Hohöfen 0,1 p.C. Stickstoff nachgewiesen, so dass C
glaubt, wenn Roheisen Stickstoff enthalte, so sei er an
sel oder Titan gebunden. Allein Eisen nimmt an sic
der Hitze keinen Stickstoff auf; die Versuche von B
thollet, Thénard, Savart, Dupretz, Buff
Frémy scheinen nur zu beweisen, dass Eisen beim
hitzen in Ammoniak bei einer gewissen Temperatur
mit Stickstoff verbinden kann, und dass nur die Meth
des Letzteren, Rothglühen von Eisenchlorür in Ammon
ein wirkliches Stickstoffeisen liefert. Insbesondere aber
in Betracht zu ziehen, dass die Bedingungen bei der D

*) *Lond. and. Edinb. phil. Mag. 1839.* Dies. Journ. XIX, 159.

m Roheisen und Stahl ganz andere sind, als die
hnten: dass es sich dabei weder um ein [illegible]
um Ammoniak handelt.
ankreich hat sich [illegible] gegen
usgesprochen, und die praktischen [illegible] des
Behauptung [illegible]
er [illegible]

[illegible]

Eigenschaft, und die alte Beobachtung von Austin, Chevallier und Berzelius, dass feuchte Eisenfeile an der Luft Ammoniak bildet, und dass der Eisenrost solches enthält, ist vielleicht nicht aus einer Wasserzersetzung, sondern lediglich aus der Absorption des in der Luft enthaltenen Ammoniaks zu erklären.

Ich liess zerkleinertes Spiegeleisen mit Wasser abspülen und mit Kalilauge erhitzen, erhielt aber kein Ammoniak. Hatte das Eisen aber einige Tage an der Luft gelegen, so konnte nun eine merkliche Menge Ammoniak erhalten werden.

Wenn hiernach gerade in demjenigen Roheisen, welches vor allem anderen zur Stahlbildung geeignet ist, kein wesentlicher Gehalt an Stickstoff sich nachweisen lässt, wenn andererseits die Leichtigkeit, mit welcher Ammoniak von Eisen und anderen Körpern aus der Luft aufgenommen wird, in Betracht gezogen wird, so darf man wohl nicht glauben, dass Frémy's Ideen auf die Metallurgie des Eisens von Einfluss sein und die Theorie der Cementstahlbildung modificiren können.

XLV.

Weitere Notizen über das Melin und seine Umwandlung in Meletin.

Von

W. Stein.

In meiner letzten Arbeit*) über das Melin habe ich nachgewiesen, dass dasselbe nicht identisch mit Quercimelin ist, wie Hlasiwetz behauptet hatte, sondern sich im vollkommen trocknen Zustande von Letzterem durch

*) Dies. Journ. LXXXV, 351 und Programm der polyt. Schule zu Dresden 1862.

ein Mehr von Wasserelementen unterscheidet. Ich sprach zugleich die Vermuthung aus, dass die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Meletins und der beiden genannten Körper, sobald die Analysen des Ersteren unzweifelhaft festgestellt seien, sich durch ein Hinzutreten der Elemente der Ameisensäure zu den Elementen des Melins und Quercimelins unter Austritt von den Elementen des Wassers veranschaulichen lassen.

Auf die Bemerkungen, zu welchen meine Arbeit Herrn Prof. Hlasiwetz veranlasst hat, näher einzugehen, glaube ich unterlassen zu dürfen. Ich spreche nur das Bedauern aus, dass er meine gewiss schonende Widerlegung seiner Ansichten nicht richtiger zu würdigen wusste.

Wichtiger ist es, dass unabhängig, aber mit mir zu gleicher Zeit, die Herren Zwenger und Dronke über denselben Gegenstand gearbeitet haben, und, was das Thatsächliche betrifft, zu denselben Resultaten gelangt sind, wie ich*). Nur unsere Interpretationen der gewonnenen Resultate weichen von einander ab.

Sie haben sogar, was mir zu meinem Bedauern früher entgangen ist, schon vorher einen werthvollen Beleg für den von mir aufgestellten Satz geliefert, dass es eine Gruppe von natürlich vorkommenden gelben Farbstoffen gebe, welche unter einander in ähnlichen Beziehungen stehen wie die verschiedenen Zuckerarten. Das von ihnen entdeckte Robinin**) steht nämlich zwischen Melin und Quercimelin, indem es mehr Wasserelemente als Letzteres und weniger als Ersteres enthält, mitten inne. Nach ihnen hat

Melin die Formel $C_{50}H_{32}O_{34}$.
Robinin $C_{50}H_{30}O_{32}$.
Quercimelin $C_{50}H_{28}O_{30}$.

Ich erlaube mir daher, ihnen vorzuschlagen, dass sie demselben den Namen Robinimelin oder, weil es aus den Blüthen gewonnen wird, Anthomelin geben möchten.

Der Körper, den ich in den Blüthen von *Cornus mascula*

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 145.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. I, 257.

beobachtet und seinen Reactionen nach für Melin gehalten habe, ist möglicher Weise nichts anderes als Robinin.

Leicht möglich, dass eine weitere Verschiedenheit dieser Verbindungen in der verschiedenen Gruppirung der Atome liegt, und die eine mehr, die andere weniger Saccharid enthält, worauf Zwenger und Dronke in ihrer Arbeit Rücksicht nehmen. Ich glaube jedoch, dass diess vorläufig noch nicht bewiesen ist, da ich bei gleicher Arbeit mit demselben Material sehr verschiedene Mengen von Meletin erhalten habe. Indessen giebt doch die hierüber von Rochleder, der auf diesem Gebiete der Forschung Meister ist, abgegebene Meinung der Erscheinung ein grösseres Gewicht.

Vergleicht man die Formeln, welche Zwenger und Dronke dem Melin und Quercimelin gegeben haben, mit der von ihnen für das Meletin angenommenen, so ergiebt sich, dass zwischen beiden die von mir hervorgehobene Beziehung vorhanden ist. Denn fügt man zu

$C_{50}H_{32}O_{34}$ = Melin

die Elemente v. Ameisensäure $\quad {}_{2}\ {}_{1}\ {}_{3}$

$= C_{52}H_{33}O_{37}$

und zieht hiervon ab $\quad {}_{13}\ {}_{13}$ = 13 At. Wasser,

so bleiben $C_{52}H_{20}O_{24}$,

d. i. zwei Atome Meletin nach der Formel $C_{26}H_{10}O_{12}$, die es von den genannten Herren erhalten hat.

Was man auch gegen die von mir zur Veranschaulichung der Beziehungen zwischen Meletin und einigen anderen Körpern angenommene Ansicht einzuwenden haben möchte, man wird ihr die aus den Resultaten der Analyse ungezwungen hervorgehende Berechtigung und die Uebersichtlichkeit nicht bestreiten können, auch wenn man nicht zugeben will, dass zugleich die Entstehungsweise des Meletins durch sie angedeutet werde. Diese Beziehungen sind sogar hervorgetreten, ungeachtet die Herren Zwenger und Dronke den fraglichen Verbindungen ganz andere Formeln beilegen als ich. In den verschiedenen Formeln liegt überhaupt der einzige Differenzpunkt, der noch zu entscheiden übrig bleibt, und zwar fragt es sich, ob im Melin und Quercimelin Sauerstoff und Wasserstoff zu gleichen Atomen, und wie viel Kohlenstoffatome in diesem und

dem Meletin angenommen werden müssen. Die erste Frage lässt sich aus den Elementaranalysen beantworten, und ihre Beantwortung ist, wie mich dünkt, nicht schwer. Die zweite muss aus den relativen Mengen der Spaltungsproducte beantwortet werden und ist schwieriger.

Die Beantwortung der ersten Frage erscheint mir leicht, weil es nur gilt, das Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff zu prüfen, wie es die vielen vorhandenen Analysen nachweisen. Man kann und muss diess vor allen Dingen ohne Rücksicht darauf thun, dass aus dem Melin das sauerstoffreichere Meletin durch Spaltung entsteht. Wollte man diess nicht thun, so würde man der Speculation ein grösseres Recht einräumen als den Thatsachen, was doch offenbar unstatthaft wäre.

Aus den Mittelzahlen der vorhandenen Analysen ergeben sich nun die folgenden Verhältnisszahlen:

Bornträger.	Rochleder und Hlasiwetz.
H 5,54 : O 44,16	H 5,70 : O 44,15
= 1 : 7,971	= 1 : 7,745
Stein (1853).	Stein (1862).
H 5,545 : O 43,608	H 5,65 : O 44,39
= 1 : 7,864	= 1 : 7,856
Zwenger und Dronke (aus Raute).	Zwenger und Dronke (aus Cappern).
H 5,52 : O 45,04	H 5,425 : O 45,005
= 1 : 8,158	= 1 : 8,295

Man könnte glauben, die früher analysirten Producte von grünlicher Farbe seien sauerstoffärmer gewesen in Folge einer Beimengung von Phytochlor. Wäre diess aber die wahre Ursache des Sauerstoffverhältnisses, dann müssten sie nothwendig auch einen höheren Wasserstoffgehalt zeigen, und es müsste das im Jahre 1862 von mir analysirte Product, was auf das vollkommenste gereinigt war, doch eine markirte Verschiedenheit zeigen.

Um indessen hierüber alle Zweifel zu beseitigen, stellte ich nochmals nicht weniger als ½ Pfund Melin aus chinesischen Gelbbeeren dar, löste das rohe Product in Weingeist und fällte es mit Bleiessig in fünf Portionen aus. Den

dritten Bleiniederschlag zersetzte ich mit Schwefelwasserstoff und analysirte das durch Ausziehen des Schwefelbleis mit Alkohol erhaltene und durch Wasser ausgefällte, rein gelbe Product.

0,218 hinterliessen keine Asche und lieferten 0,400 Kohlensäure = 0,109090 C, 0,111 Wasser = 0,012333 H; in 100 Theilen:

C 50,041
H 5,657
O 44,302
H : O = 1 : 7,831.

Da diese Analyse mit dem Mittel meiner Analysen von 1862 vollkommen übereinstimmt, so ist dadurch der Beweis geliefert, dass ich in beiden Fällen reines Material unter den Händen hatte, und ich glaubte von weiteren Analysen absehen zu dürfen. Zugleich beweisen die Resultate aber auch, dass die Zahl der Sauerstoffatome im Melin nicht grösser sein kann als die der Wasserstoffatome.

Die von mir wiederholt gefundenen Verhältnisse stehen in Uebereinstimmung mit allen übrigen, nur die von Zwenger und Dronke weichen davon ab, indem sie ein grösseres Sauerstoffverhältniss nachweisen. Ich glaube indessen für die Abweichung die Erklärung geben zu können.

Um zu ermitteln, ob es vielleicht möglich sei, die Elemente der Ameisensäure dem Melin direct einzuverleiben und es dadurch in Meletin überzuführen, stellte ich eine grosse Zahl verschieden abgeänderter Versuche an, ohne indessen mit Sicherheit zu dem erwarteten Resultate zu gelangen. Ich machte aber dabei die Beobachtung, dass die Ameisensäure bei sehr kurzdauernder Berührung schon das Melin spaltet. Zum Beweise dessen führe ich die Resultate eines Versuches an, wo ich in concentrirter wässriger Ameisensäure Melin kochend löste, das beim Erkalten wieder Abgeschiedene nach vollständigem Auswaschen der Säure in Alkohol löste und diese Lösung in verschiedenen Portionen mit Wasser fällte. Die Analysen der verschiedenen Producte führe ich unter 1, 2 und 3 an, ohne damit die Reihenfolge ihrer Ausscheidung zu bezeichnen, auf die ich nicht geachtet habe.

1) 0,250. — Asche 0,00025.
Kohlensäure 0,4495 = 0,1225908 C.
Wasser 0,107 = 0,01188 H.

2) 0,273. — Asche 0,0005.
Kohlensäure 0,520 = 0,141818 C.
Wasser 0,117 = 0,01300 H.

3) 0,101. — Asche 0,00075.
Kohlensäure 0,2175 = 0,059316 C.
Wasser 0,037 = 0,004111 H.

In 100 Theilen:

	1.	2.	3.
C	49,085	52,043	59,168
H	4,760	4,770	4,100
O	46,155	43,187	36,732

Vergleicht man das Verhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff in diesen Analysen mit dem wie es das Melin zeigt, so stellt es sich wie 1 : 9, also mit letzterem gleich dar, und man könnte wohl annehmen, es seien alle drei Producte Meletin, 1 und 2 aber mit einem grösseren Wassergehalt, der bei 110⁰ nicht entfernbar ist. Indessen erfordert diess doch noch weitere Versuche, von denen ich vorläufig absehen muss.

Bei höherer Temperatur in geschlossenen Röhren, wie später angeführt werden wird, wirkt die Ameisensäure wie Schwefelsäure. 1 Grm. Melin mit 60 Tropfen wässriger Ameisensäure auf 110⁰ erhitzt, lieferte nach Abzug des Ulmins 0,462 Meletin.

Die Ameisensäure besitzt überdiess in bemerkbarer Weise das Vermögen, die Löslichkeit des Melins in Wasser zu vermehren und es in eine in Wasser lösliche, im Verhalten dem Farbstoffe des Strohs und der gelben Blätter ähnelnde Substanz zu verwandeln. Es erinnert diess an die Umwandlung des krystallisirbaren Zuckers in Schleimzucker, und man könnte das so veränderte Product „Schleimmelin“ nennen.

Analog der Ameisensäure, nur schwächer, wirkt die Essigsäure, wie die folgenden Analysen 1 und 2 beweisen. Das Material zu denselben ist dadurch erhalten worden, dass ich in Essigsäure von circa 60 p.C. Hydratgehalt

Melin kochend löste, das nach dem Erkalten auskrystallisirte in Alkohol löste und die alkoholische Lösung durch Wasser fällte.

1) 0,265. — Asche 0,0005.
Kohlensäure 0,505 = 0,137724 C.
Wasser 0,121 = 0,013444 H.

2) 0,226. — Asche 0,0005.
Kohlensäure 0,4285 = 0,116868 C.
Wasser 0,1015 = 0,011277 H.

Beide Proben waren bei 120° im trocknen Luftstrome getrocknet und zeigten daneben das Eigenthümliche, dass ihre etwas grünliche Farbe in eine rein gelbe überging. Ihre Lösungen reducirten die alkalische Kupferlösung.

In 100 Theilen:

	1.	2.
C	52,069	51,823
H	5,082	5,000
O	42,847	43,177

Verhältniss von H : O = 1 : 8,4. — 1 : 8,6.

Die Essigsäure lässt also das Melin nicht unverändert auskrystallisiren, wie man früher annahm, sondern erhöht unverkennbar den Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt, d. h. sie bringt eine partielle Spaltung desselben hervor.

Daraus erklärt sich das Resultat der von mir 1852 mitgetheilten Analyse, welche Herrn Prof. Hlasiwetz, obgleich sie *nur vereinzelt dastand, von einem meiner Schüler ausgeführt* war, und von allen anderen bis dahin bekannten abwich, zur Aufstellung seiner irrthümlichen Ansicht verleitete.

Die Herren Zwenger und Dronke haben nun ihr sonst wohl gereinigtes Material mit einer Flüssigkeit, welche Essigsäure enthielt, erhitzt, bis die Säure verdunstet war, und diess genügt, wie ich glaube, um das grössere Sauerstoffverhältniss, was sie gefunden haben, zu erklären.

Uebrigens ist ausserdem noch zu berücksichtigen, dass das Melin, namentlich, wie es scheint, im aufgelösten Zustande, gar nicht unveränderlich ist. Wenn man die alkoholischen Lösungen verdunstet, so bildet sich nach meinen Beobachtungen an den Stellen, wo ein Theil vertrocknet,

eine bräunliche Substanz, auch wenn das gelöste Material sehr rein war. Wenn man andererseits die alkoholischen Lösungen mit Wasser fällt, so erhält man eine Mutterlauge, die bräunlich gefärbt ist, kein krystallinisches Melin mehr liefert, und nach dem Verdunsten einen braunen amorphen Rückstand (Schleimmelin) hinterlässt. Von verschiedenen Darstellungen zeigte derselbe die nämlichen Eigenschaften. Er war in Wasser leicht löslich, wurde durch Schwefelsäure nicht mehr in Meletin verwandelt, reducirte Kupferoxydlösung schwach, wurde von Leimlösung gefällt, verhielt sich aber im Uebrigen wie unreines Melin. — Die folgenden Proben 1 und 2 sind von verschiedenen Darstellungen und bei 100° getrocknet.

1) 0,224. — Asche 0,030.
Kohlensäure 0,344 = 0,09381818 C.
Wasser 0,093 = 0,010333 H.

2) 0,2515. — Asche 0,007.
Kohlensäure 0,4505 = 0,12286365 C.
Wasser 0,122 = 0,012444 H.

In 100 Theilen:

	1.	2.
C	48,366	50,250
H	5,326	5,089
O	46,308	44,661

Die Beantwortung der zweiten Frage verlangt die Bestimmung der Menge und Zusammensetzung der Spaltungsproducte des Melins, die jedoch vorläufig, was die Menge betrifft, noch mit einiger Unsicherheit behaftet ist.

Die folgenden Versuche, welche ich zur Beantwortung dieser Frage unternommen habe, sind in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt worden, um die Bedingungen, unter denen die Ausführung erfolgte, nicht blos für die verschiedenen Versuche jeder Reihe gleichförmig zu haben, sondern sie überhaupt genauer bestimmen zu können.

I.

2 Röhren mit je 2 Grm. lufttrocknes Melin von 4,4 p.C. Wassergehalt bei 100° 20 C.C. Wasser und 15 Tropfen rectificirter Schwefelsäure bei 100° 5 Stunden lang erhitzt.

Gewicht des Meletins bei 100° getrocknet:

1.	2.
0,995	0,975

Von 100 Theilen wasserfreien Melins:

0,520	0,510

II.

Drei Röhren, (1, 2, 3) enthielten je 1 Grm. lufttrocknes Melin mit einem Wassergehalt von 6,4 p.C. 20 C.C. destillirtes Wasser und 1 und 2 je 5; 3 10 Tropfen rectificirte Schwefelsäure. Der Versuch dauerte 5 Stunden und die Temperatur wurde auf 100° C. erhalten. Beim Oeffnen der Röhren nach dem Erkalten war eine Luftverminderung zu beobachten, die, wenigstens der Hauptsache nach, auf Rechnung der Luftverdünnung beim Zuschmelzen der Röhren zu setzen ist. Das gebildete Meletin wurde auf einem gewogenen und bei 100° getrockneten Filtrum gesammelt, ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirte, bei 110° getrocknet und gewogen, hierauf in 90 proc. Weingeiste gelöst und das Filter, auf welchem ein brauner Körper (Ulmin) zurückblieb, nochmals gewogen.

Das Filtrat, welches neben dem Saccharid noch unverkennbar Meletin enthielt, wurde mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von aufgelöstem Bleioxyd befreit und schliesslich theils im Vacuum, theils bei 100° abgedampft, wobei es im einen wie im anderen Falle als brauner amorpher Körper zurückblieb. Nach Abzug des Ulminrückstandes wog das erhaltene

	1.	2.	3.
Meletin	0,439	0,438	0,449

Bei 3 beobachtete ich zu spät erst, dass ein Glassplitter auf das Filtrum gekommen war; es ist also anzunehmen, dass die Menge des Meletins auch in diesem Versuche mit den beiden anderen übereinstimmt.

	1.	2.
Gewicht des Saccharids	0,443	0,375

Von 3 verunglückte der Versuch.

Auf wasserfreies Melin berechnet sind die erhaltenen Mengen:

	1.	2.
von Melin	0,469	0,467
von Saccharid	0,473	0,400
	0,942	0,867

Die Bestimmung des Saccharids von 2 kann, wie man sieht, unmöglich richtig sein, obgleich ich nicht weiss, wo und wie ein Fehler dabei untergelaufen ist.

III.

Vier Röhren enthielten je 1 Grm. lufttrocknes Melin mit 5,6 p.C, Wassergehalt, eine fünfte 2 Grm. desselben und je 10 Tropfen Schwefelsäure. Der Versuch dauerte 24 Stunden, die Temperatur war 110° C. Im Uebrigen war Alles wie bei II. Gewicht des Meletins nach Abzug des Ulmins:

	1.	2.	3.	4.	5.
	0,470	0,439	0,451	0,454	0,930
Für 5 beträgt also das Gewicht pr. 1 Grm.					0,465
Gewicht des Saccharids:					
	0,441	0,442	0,446	0,656	1,002.
bei 5 kommen auf 1 Grm.					0,501

Auf wasserfreie Substanz berechnet:

Meletin	0,497	0,466	0,477	0,480	0,492
Saccharid	0,467	0,468	0,472	0,694	0,530
	0,964	0,934	0,949	1,174	1,022

IV.

Fünf Röhren mit je 1 Grm. wasserfreien Melins, im Uebrigen wie II. Die Lösung des Saccharids wurde mit essigsaurem Baryt vorsichtig ausgefällt und bei 80—90° abgedampft und ausgetrocknet.

	1.	2.	3	4.	5.
Meletin	0,473	0,467	0,473	0,468	0,540
Saccharid	0,448	0,474	—	—	0,469
	0,921	0,941			1,009

Nimt man aus meinen Versuhen das Mittel mit Ausschluss der Zahlen, welche unter 0,40 und über 0,49 liegen, so erhält man für

Meletin aus 11 Versuchen die Zahl	0,475
Saccharid aus 8 „ „ „	0,459
	0.934

Zwenger und Dronke haben 39,24 bis 43,25 p.C. Meletin gefunden, die Menge des Saccharids ist von ihnen nicht bestimmt worden.

Es würde leicht sein, die Abweichungen der einzelnen Versuche unter einander mit dem Hinweis darauf zu erklären, dass ein Theil Meletin stets in die Lösung des Saccharids übergeht. Es folgt aber auch ein Theil Ulmin dem Meletin, wenn man, wie ich bei meinen Bestimmungen gethan, es mit Alkohol löst. Diese beiden entgegengesetzt wirkenden Fehlerquellen dürften aber sich nahezu kompensiren. Man könnte ferner denken, dass in den Fällen, wo auffallend mehr Meletin erhalten worden ist, die Spaltung nicht vollständig stattgefunden habe. Ich habe deshalb das Meletin vom Versuche 5, III., ohne es weiter zu reinigen, analysirt:

0,244 Asche unwägbar
0,533 Kohlensäure = 59,575 p.C. C.
0,0975 Wasser = 4,439 „ H.

Ein durch Bleiessig gereinigtes, ungewöhnlich schön krystallisirtes Meletin hat mir folgende Zahlen geliefert:

0,2285 Asche unwägbar.
0,4985 Kohlensäure = C 59,498 p.C.
0,0760 Wasser = H 3,701 p.C.

Der Wasserstoffüberschuss von 5. III. hat seinen Grund offenbar in dem schon aus dem braunen Ansehen des Präparates erkenntlichen Gehalt an Ulmin. Die Zersetzbarkeit des Meletins selbst durch Säuren reicht endlich ebenfalls nicht hin, um die grösseren Abweichungen zu erklären. Denn 0,899 Grm. trockenes Meletin lieferten 20 C.C. Wasser und 10 Tropfen Schwefelsäure, 12 Stunden lang erhitzt u. s. w., 0,885 bei gleicher Temperatur getrockneten Rückstand; der Verlust war also sehr unbedeutend.

Hiernach scheint es mir nicht wahrscheinlich, dass die Mehrausbeute an Meletin ihren Grund in einer unvollkommenen Spaltung oder einer theilweisen Zersetzung des Meletins habe. Ich bin vielmehr der Ansicht, das weder das Meletin noch ein Zucker im Melin vorgebildet existirt, so wenig als Kohlensäure und Alkohol im Zucker, aus dem sie sich bei der Gährung abscheiden, und dass deshalb bei

der Zersetzung des letzteren durch vielleicht rein zufällige Umstände bald etwas mehr, bald etwas weniger davon erzeugt werden kann.

Allerdings wird unter im Wesentlichen gleichen Umständen das gestörte Gleichgewicht zwischen den Molekülen der Verbindung in gleicher Weise sich wieder herzustellen suchen, und deshalb werden der Regel nach die Mengen der einzelnen Zersetzungsprodukte bei verschiedenen Versuchen nicht sehr bedeutend von einander abweichen, allein auch bedeutendere Abweichungen wird man nicht eher als in der innern Constitution der Substanz begründet ansehen können, als bis ihr Auftreten als constant für eine solche erwiesen ist.

Liefert nun aber das Melin durchschnittlich 47,5 p.C. Meletin und dieses 59,627 p.C. Kohlenstoff, so repräsentiren Erstere 28,322 dieses Elementes, welche bei der Spaltung aus dem Melin austreten. Setzt man diese Kohlenstoffmenge gleich 20 Atomen, so sind die 50,041 p.C. Kohlenstoff des Melins = 36 Atomen und danach ergeben sich folgende Formeln:

für Melin	$C_{36}H_{24}O_{24}$
„ Meletin	$C_{20}H_7O_9$
„ das Saccharid	$C_{16}H_{17}O_{15}$

Die hier angenommenen Formeln empfehlen sich durch ihre Einfachheit und stehen im Einklang mit den analytischen Bestimmungen, man wird sie also wohl so lange annehmen können, bis weitere Untersuchungen die Nothwendigkeit complicirterer Formeln ergeben.

In Procenten ausgedrückt würde das Saccharid genannte Producte enthalten müssen:

$$C_{41,2}H_{7,3}O_{51,5}$$

und der Wasserstoff verhält sich zum Sauerstoff wie 1:7. Die Analysen, welche ich mit demselben angestellt habe, zeigen ein solches Verhältniss, und zwar die im vorigen Jahre von mir bekannt gemachten drei 1:6,7, 1:7,1 und 1:7,2. Die eine Analyse hatte sogar nahe die obigen Zahlen ergeben, nämlich:

Kohlenstoff	42,9
Wasserstoff	7,0
Sauerstoff	50,1

Die neuerdings wieder angestellten Analysen zeigen etwas Aehnliches.

1) 0,263 (nach Abzug der 6,2 p.C. betragenden Asche)
Kohlensäure 0,398. Wasser 0,172.

2) 0,1645.
Kohlensäure 0,258. Wasser 0,114.

3) 0,144.
Kohlensäure 0,221. Wasser 0,103.

4) 0,222.
Kohlensäure 0,377. Wasser 0,142.

5) 0,2925. Asche 0,002.
Kohlensäure 0,4605. Wasser 0,1825.

	1.	2.	3	4.	5.*)
C	41,27	42,77	41,85	46,31	43,23
H	7,26	7,70	7,94	7,10	6,93
O	51,47	49,53	50,21	46,58	49,84
H:O =	1:7,08	1:6,43	1:6,32	1:6,52	1:7,19

Die Abweichungen erklären sich theils durch die Schwierigkeit der Austrocknung, theils durch die Veränderlichkeit der Substanz schon bei 100° C. Im Wasser und Alkohol war das von mir dargestellte Produkt nicht mehr vollständig löslich, es blieb ein brauner ulminartiger Rückstand. Ich habe gefunden, dass beim Sättigen der Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd sowohl als mit kohlensaurem Baryt etwas von den Basen in Lösung überging, was durch Kohlensäure nicht ausgefällt werden konnte. Das Spaltungsprodukt ist demnach ein Gemenge von mehreren Stoffen, worunter einer den Charakter einer Säure besitzt. Dass darunter ein den Kohlenhydraten gleich zusammengesetzter Körper, von zuerst süssem, hintennach bitterem Geschmack sich befindet, davon habe ich bei meinen neuesten Versuchen mich überzeugt, indem ich die Schwefelsäure durch essigsauren Baryt entfernte und die alkoholische Lösung der getrockneten Masse in verschiedenen Portionen durch Aether fällte.

---

*) Diese Probe war nach Auflösung zweier Portionen durch Aether, wovon die mittlere Portion 42,185 C., 6,419 H und 51,396 O. enthielt, also ein Kohlenhydrat war, durch Verdampfen der ätherischen Mutterlauge erhalten und bei 80—90° getrocknet worden.

Man könnte Zweifel gegen die Beweiskraft der angeführten Analysen erheben, indem man auf die Veränderlichkeit der Substanz hinweist. Diesem gegenüber muss aber bemerkt werden, dass die Zusammensetzung des zweiten Theiles der Spaltungsproducte im Allgemeinen schon durch die Analysen des Melins und Meletins festgestellt ist, welche nicht mehr zweifelhaft erscheinen. Die angeführten Analysen haben also im vorliegenden Falle nur den Werth eines Beweismittels zweiter Ordnung. Dessen ungeachtet konnte ich ihre Anführung nicht für überflüssig halten, weil sie einen Wasserstoffüberschuss geliefert haben, die Substanz mochte im Vacuum oder bei Zutritt der Luft aus der Lösung abgeschieden worden sein.

Zum Schlusse gestatte ich mir einer Beobachtung Erwähnung zu thun, welche mir von einem Freunde, Herrn Tempsky in Prag, den ich auf die Beziehungen der gelben und grünen Farben aufmerksam gemacht hatte, mitgetheilt wurde. Herr Tempsky besitzt nämlich ein Herbarium, in welchem 70 Jahre alte Pflanzen sich befinden, und es zeigen sich daran die Blüthen der Primulaceen blau und blaugrün geworden, während die der Ranunculaceen nur abgeblasst sind. Auch auf das Blauwerden der Mercurialis in den Herbarien machte mich derselbe aufmerksam und offenbar sind diese Erscheinungen wohl geeignet zum Ausgangspunkte für weitere Forschungen zu dienen.

Ich habe mich im Vorstehenden auf die Besprechung des Melins beschränkt und behalte mir vor, in einer späteren Abhandlung auf das Quercimelin zurückzukommen.

Nachtrag.

Notiz über das natürliche Vorkommen des Paracarthamins.

Der Stoff, den ich in meiner letzten Arbeit als Paracarthamin bezeichnete, ist vorzugsweise durch sein Verhalten gegen Säuren und Alkalien characterisirt. Während er

nämlich im neutralen Zustande grüngelb oder bräunlich gefärbt erscheint, nimmt er durch Säuren eine rothe und durch Aetzkali (auch Bleiessig) eine grüne Farbe an.

Zieht man mit Alkohol, der mit salzsaurem Gase gesättigt ist, gewöhnlichen Kork aus, so erhält man eine schön rothe Lösung. welche sich ebenso verhält, wie die Lösung von Paracarthamin. Auch die rothe Rinde von *Cornus sanguinea* wird mit alkoholischer Kalilösung bisweilen über und über, bisweilen nur an einzelnen Stellen grün und dass das beschriebene Verfahren mit dem des Dahlienfarbstoffs übereinstimmt, fällt sofort in die Augen.

Das aus dem Pflanzengelb künstlich herstellbare Roth scheint demnach mehrfach in dem Pflanzenreiche fertig gebildet vorhanden zu sein.

XLVI.

Ueber die Constitution des Melampyrins.

Von

E. Erlenmeyer und **J. A. Wanklyn.**

Gilmer hat gefunden, dass der von Laurent aus einer von Madagascar eingeführten Zuckerart dargestellte *Dulcit* identisch ist mit dem von Hünefeld in *Melampyrum nemorosum* aufgefundenen und in noch verschiedenen anderen *Scrophularineen* enthaltenen *Melampyrin.*

Die Zusammensetzung des Dulcits wurde bisher schon durch die Formel $€_6H_{14}Θ_6$ ausgedrückt, die Elementaranalysen, welche Gilmer von dem Melampyrin gemacht hat, lieferten Resultate, welche ebenfalls mit dieser Formel stimmen. Gilmer macht aber darauf aufmerksam, dass dieselben auch mit zwei anderen Formeln, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, in Uebereinstimmung gebracht werden könnten.

	$C_5H_{12}O_5$	$C_6H_{14}O_6$	$C_7H_{16}O_7$
C	39,47	39,56	39,62
H	7,90	7,70	7,55
O	52,63	52,74	52,83
	100,00	100,00	100,00

Um für die eine oder andere zu entscheiden, hat er eine Barytverbindung dargestellt, deren Analyse zu der Formel $C_6H_{12}Ba_2O_6$ führte. Die Molekulargrösse der beiden identischen Substanzen kann somit durch die Formel $C_6H_{14}O_6$ ausgedrückt werden.

Da dem Mannit die gleiche Molekularformel zukommt, die Eigenschaften desselben aber von denen des Melampyrins sehr verschieden sind, so ist man wohl berechtigt die beiden Substanzen für Metamere zu halten.

Da die Ursache wahrer Metamerie nur auf eine ganz bestimmte Verschiedenheit in der atomistischen Constitution der betreffenden Substanzen zurückgeführt werden kann, so ist es jedenfalls von hohem wissenschaftlichen Interesse, diese Verschiedenheit nach Grad und Richtung so genau als möglich festzustellen.

Wenn wir die empirische Molekularformel des Mannits und des Melampyrins ins Auge fassen, so lässt sich auf Grund des Affinitätsgesetzes für Kohlenstoff und Sauerstoff eine ganze Reihe von Formeln aufstellen, durch welche bestimmte Verschiedenheiten in der atomistischen Constitution ausgedrückt werden. Wir wollen nicht alle hier denkbaren Verschiedenheiten aufzählen, weil uns doch für jetzt bezüglich der grössten Mehrzahl derselben die Mittel nicht zu Gebote stehen, für die eine oder andere mit Bestimmtheit zu entscheiden.

Das eine, das zu entscheiden wir für möglich halten, ist die Frage, ob die 6 Atome Kohlenstoff in dem Melampyrin als ein nur durch Kohlenstoffaffinitäten verbundenes Ganze wirken, wie wir dies für den Kohlenstoff in dem Mannit nachgewiesen haben, oder ob mehrere Kohlenstoffgruppen von geringerer Anzahl von Atomen durch Sauerstoffaffinitäten zu einer Gruppe, zu einem Kohlenstoffsauerstoffkern verbunden sind.

Es liesse sich z. B. denken, dass das Melampyrin nach einer der folgenden Formeln zusammengesetzt wäre:

$$1)\ \left.\begin{array}{l} C_3H_4(OH)_3 \\ O \\ C_3H_5(OH)_2 \end{array}\right\} = C_6H_{14}O_6$$

$$2)\ \left.\begin{array}{l} C_4H_6(OH)_3 \\ O \\ C_2H_3(OH)_2 \end{array}\right\} = C_6H_{14}O_6$$

$$3)\ \left.\begin{array}{l} C_5H_8(OH)_3 \\ O \\ CH(OH)_2 \end{array}\right\} = C_6H_{14}O_6$$

Würde man eine solche Substanz mit Jodwasserstoff behandeln, so könnten sich, vorausgesetzt, dass kein Sauerstoff mehr darin zurückbleibt, nur Derivate mit weniger als 6 Atomen Kohlenstoff bilden. Wir bekamen aus Melampyrin bei der Destillation mit Jodwasserstoff dasselbe Produkt, wie aus dem Mannit (s. d. J. LXXXVII, p. 123). Dadurch ist wohl sicher gestellt, dass das Melampyrin gerade so wie Mannit die Gruppe C_6 als Verbindungskern enthält und es ist zugleich damit noch eine weitere Stütze für die Richtigkeit der von Gilmer gegebenen Molekularformel gewonnen.

Wir experimentirten in der folgenden Weise mit einem Melampyrin, das wir von E. Merck in Darmstadt bezogen hatten und über dessen Geschichte Herr Dr. G. Merck so freundlich war, uns Nachstehendes mitzutheilen: Das Melampyrin wurde aus dem Safte von *Melampyrum vulgatum* und *nemorosum* durch Fällen mit Bleizucker, Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der Lauge zur Krystallisation und Reinigung durch öfteres Umkrystallisiren dargestellt.

Vor Allem schien es uns von Wichtigkeit zu prüfen, ob das Präparat keinen Mannit enthielt. Wir benutzten hierzu die grosse Verschiedenheit der Löslichkeit beider Körper in kaltem Wasser.

100 Theile Wasser lösen bei 16°

von Mannit	von Melampyrin
16 Theile	3,4 Theile*).

*) In der Originalabhandlung von Gilmer (Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 337) befindet sich ein Druckfehler, indem die Lösslichkeit des Dulcits in 100 Th. Wasser zu 32 statt zu 3,2 Th. und die des Melampyrins zu 34 statt zu 3,4 Th. angegeben ist.

Wir machten unter ganz gleichen Umständen eine Löslichkeitsbestimmung des Mannits und des Melampyrins, indem wir beide Körper in fein gepulvertem Zustande bei einer Temperatur von 16,5° unter häufigem Schütteln mit einer zur Lösung der ganzen Portion unzureichenden Quantität Wasser mehrere Stunden in Berührung liessen, dann eine gewogene Menge der Lösung in einem Platintiegel im Wasserbade eindampften und trockneten. Wir erhielten folgende Resultate:

I. In 100 Theilen Wasser von 16,5° waren 2,94 Theile Melampyrin gelöst.

II. In 100 Theilen Wasser von 16,5° waren 16,07 Theile Mannit gelöst.

Hieraus ergiebt sich, dass unser Melampyrin von Mannit frei war. Um auch vollständig sicher zu sein, dass nicht irgend eine andere Substanz zugegen war, wurde eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ausgeführt.

0,3353 grm. Substanz wurden mit chromsaurem Blei unter Zusatz von saurem chromsauren Kali verbrannt:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
gefunden	39,33	7,90
berechnet	39,56	7,70

für die Formel $C_6H_{14}O_6$.

Einwirkurg von Jodwasserstoff. Bei einem Versuche erhitzten wir 4 Grm. Melampyrin mit 60 C.C. Jodwasserstoff von 126° Siedetemperatur in einer Retorte im Kohlensäurestrom. Es wurde Jod in Freiheit gesetzt und es destillirte ein Oel über, schwerer als Wasser und vom Geruch des Hexyljodürs. Dieses wurde mit saurem schwefligsauren Natron von Jod befreit und gewaschen. So gereinigt zeigte es eine dunkelolivengrüne Farbe. Mit Wasser überdestillirt wurde ein nicht ganz farbloses, sondern schwach gelblich gefärbtes Destillat erhalten, das mit Chlorcalcium getrocknet 2 Grm. wog.

Bei einem anderen Versuche wurden 20 Grm. Melampyrin mit 230 C.C. Jodwasserstoff in der eben erwähnten Weise behandelt. Wir erhielten nur 5,5 C.C. rohes Destillat und nebenbei sehr viel verkohlte Substanz, die durch Einwirkung v[illegible] och ungelöstes Melampyrin ent-

standen zu sein scheint. Das Oel wurde wie früher gereinigt und im Kohlensäurestrom mit Wasser destillirt. Auch diesmal zeigte sich das Destillat etwas gefärbt. Mit Chlorcalcium getrocknet wurde das Product für sich destillirt. Es fing bei 165° an zu sieden und das Gefäss war bei 175° trocken.

Analyse.	Gefunden.			Berechnet.
	I.	II.	III.	
Angewandte Substanz	0,2317	0,2338	0,5790	
Kohlenstoff	34,56	34,78		33,96
Wasserstoff	6,33	6,46		6,13
Jod*)			58,66	59,91

Zur weiteren Controle suchten wir aus dem erhaltenen Jodür Hexylen darzustellen. Zu dem Ende haben wir es mit weingeistigem Kali in einem zugeschmolzenen Rohre bei 100° erhitzt und bei der Destillation eine in Wasser unlösliche, auf demselben schwimmende Flüssigkeit erhalten, die den Geruch des Hexylens zeigte. Sie wurde gewaschen mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Bei weitem der grösste Theil ging zwischen 68°—70° über; unter 90° war das Gefäss trocken. Das Destillat unter Abkühlung mit Brom zusammengebracht zischte heftig, gab gegen Ende eine Spur Bromwasserstoff aus und lieferte ein Product schwerer als Wasser. Der geringe Ueberschuss von Brom wurde mit Natronlauge weggenommen, die Flüssigkeit gewaschen, getrocknet und analysirt.

0,2803 Substanz mit chromsaurem Blei und saurem chromsauren Kali verbrannt, gab 28,78 p.C. Kohlenstoff, die Formel $\text{€}_6H_{12}Br_2$ verlangt 29,51 p.C. (Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.) Die Kohlenstoffbestimmung fiel etwas zu niedrig aus, weil sich beim Verbinden des Hexylens mit dem Brom eine geringe Menge eines Substitutionsprodukts gebildet hatte. Sie lässt aber, abgesehen davon, dass das Olefin selbst den Siedepunkt des Hexylens hatte, keinen Zweifel darüber, dass das Bromür wirklich Hexylen-

*) Die Jodbestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt: das Jodür wurde mit Natriumalkoholat mehrere Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf dem Wasserbad erhitzt und das Jod als Jodsilber abgeschieden.

bromür war; denn das Bromür $C_5H_{10}Br_2$ verlangt 26,09 und die Verbindung $C_7H_{14}Br_2$ erfordert 32,56 p.C. Kohlenstoff.

Aus dem Mitgetheilten geht zur Genüge hervor, dass das Melampyrin denselben Kohlenstoffkern enthält, wie der Mannit. Wenn man bedenkt, dass beide Körper unter dem Einfluss *eines* Reagens — der Jodwasserstoffsäure — einerlei Derivate liefern, so könnte man fast veranlasst werden, eine Allotropie oder vielleicht Dimorphie (also nur eine Verschiedenheit in der Anordnung der chemischen *Moleküle*, die in beiden Fällen die gleichen sein müssten), zwischen Mannit und Melampyrin anzunehmen.

Doch lässt sich andererseits verstehen, wie trotz der Uebereinstimmung in dieser Reaction eine Metamerie möglich ist. Man braucht sich nur zu denken, dass in dem einen Körper mit einer bestimmten Kohlenstoffaffinität Wasserstoff verbunden ist, während in dem andern Körper mit derselben Kohlenstoffaffinität 1 Sauerstoffaffinität vereinigt ist. Wenn man annehmen will, dass der Mannit der Formel $C_6H_8(OH)_5OH$ entsprechend zusammengesetzt ist, so könnte man das Melampyrin durch die Formel $C_6H_7(OH)_5HOH$ ausdrücken. In beiden Fällen würde die ans Ende gesetzte OHgruppe durch Jod ersetzt gedacht, während die anderen durch Wasserstoff substituirt und dadurch in beiden Fällen gleiche Producte gebildet werden müssten. Es ist leicht zu sehen, dass noch mehrere solche mit dem Mannit metamere Substanzen existiren können; aber es ist auch nicht unwahrscheinlich, dass noch andere Körper existiren, welche theils zwischen dem Mannit und dem Glycerin liegen und die Kohlenstoffgruppe C_4 und C_5 enthalten, theils über den Mannit hinausgehn und von C_7, C_8.... etc. abstammen. Wir haben deshalb die Absicht, alle bis jetzt bekannte Zuckerarten und zuckerähnliche Substanzen näher zu untersuchen und vor Allem auf ihr Verhalten gegen Jodwasserstoff zu prüfen.

Zunächst werden wir Pinit, Quercit, Phycit und Erythromannit, Inosit und Phaseomannit, Sorbit, Glycogen und ähnliche den eigentlichen Zuckern verwandte Substanzen vornehmen und wir hoffen in nicht sehr langer Zeit ausführliche Mittheilungen darüber machen zu können.

Nachschrift.

In Bezug auf die Abhandlung von de Luynes, über die Constitution des Erythrits (s. d. Journ. LXXXVIII, p. 256.) bemerken die Verfasser:

De Luynes hat sein Jodür im rohen Zustande sammt dem aufgelösten Jod mehrmals retificirt und doch ein bei 120° sonstant siedendes Product erhalten. Uns ist es nicht gelungen, das vom Jod gereinigte Hexyljodür für sich ohne Zersetzung zu destilliren, es gelang uns nur ein reines Product zu erhalten, wenn wir das rohe Jodür mit Wasserdampf im Kohlensäurestrom destillirten. Bekanntlich hat auch Buttlerow bei der Einwirkung von Jodphosphor auf Mannit ein Product erhalten, das bei der Destillation Jodüre lieferte, die aus Verbindungen verschiedener Alkoholradicale unter $Є_6$ zu bestehen schienen. Wenn das Jodür aus dem Erythrit mit dem Jodür aus dem Mannit einige Analogie hat, so ist es nicht begreiflich, wie Verf. sein Rohproduct mehrmals ohne Zersetzung rectificiren konnte. Nach Privatmittheilungen eines Chemikers, der ebenfalls Jodwasserstoff auf Erythrit einwirken liess und kein constant siedendes Jodür bei der Rectification erhielt, zu schliessen, zersetzt sich das rohe Jodür aus dem Erythrit ähnlich wie das aus dem Mannit, wenn man es für sich destillirt.

Jedenfalls hätte Verf. wohl daran gethan, noch irgend ein Derivat seines Butyljodürs darzustellen und zu untersuchen. Sein Material musste wohl dazu ausreichen, wenn es möglich war, damit den Siedepunkt zu bestimmen.

Nach unseren schon im vorigen Herbste mitgetheilten Erfahrungen über das Hexyljodür ist es sehr wahrscheinlich, dass auch das Jodür aus dem Erythromannit mit weingeistigem Kali behandelt, ein Olefin liefert. Nach unsern kürzlich angestellten Versuchen, über welche wir demnächst ausführlicher berichten werden, erhält man aus dem Hexyljodür einen Alkohol, der sich von dem von Faget aufgefundenen unterscheidet. Sein Siedepunkt liegt bei ungefähr 136°, nicht bei 151°. Mit Schwefelsäure liefert er keine Hexylschwefelsäure, sondern eine Verbindung $Є_nH_{2n}$, welche icht Hexylen, sondern wahrscheinlich Dihexylen ist. Verf.

würde ohne Zweifel ähnliche Erfahrungen gemacht und nicht einen Alkohol erhalten haben, wie der von Würtz aus rohem Fuselöl dargestellte Butylalkohol, sondern ein mit diesem isomeres Product.

XLVII.
Ueber die chemische Zusammensetzung des Wachses von *Myrica cerifera.*

Die Gelegenheit, welche sich G. E. Moore darbot, dieses Wachs in völlig unverfälschtem Zustande untersuchen zu können, ist Veranlassung gewesen, dasselbe nach der Methode der fractionirten Fällung zu analysiren. (Sillim. Am. Journ. (2) XXXIII, No. 99, p. 313.)

Das Wachs aus der Frucht von *Myrica cerif.* macht in den Vereinigten Staaten Nordamerika's schon seit langen Jahren einen beschränkten Handelsartikel aus, der unter den Namen Myrthenwachs (*myrthewax*) Kerzenbeerenwachs (*candle-berry-wax*) und Lorbeerentalg (*bay-berry tallow*) bekannt ist. Es findet sich reichlich als weisser Ueberzug auf den kleinen kugelrunden Nüssen der Pflanze. Man gewinnt es, indem man die in grobe Säcke gefüllten Beeren in kochendes Wasser taucht, das dabei an der Oberfläche sich sammelnde Wachs abschöpft und in Formen giesst. So kommt es in den Handel und findet theils als Schmiermittel an Maschinen, theils als Zusatz bei Kerzenfabrikation, theils als volksthümliches Heilmittel Anwendung.

In Bezug auf die Literatur führt der Verf. an, dass sich mit der Untersuchung dieses Wachses beschäftigt haben Alexandre (*histoire de l'Acad.* 1722 u. 1725, p. 11. 39.), Toscan (Nichols. Journ. IV, 189), John (chem. Unters. III, 38), C. L. Cadet (*Ann. de Chim.* 1802. *XLIV*, 140), Lewy (Handwörterbuch d. Chem. V, 413), Bostock (Nichols. Journ. IV, 180), Chevreul in seinem bekannten W[illegible] *sur les corps gras.* [illegible]

Das Material, welches der Verf. in Untersuchung nahm, bestand theils in der käuflichen Waare, theils in einer von E. W. Blake selbst aus der Frucht dargestellten Probe. Beide stimmten in ihren Eigenschaften völlig überein. Die Handelswaare ist graugelb bis dunkelgrün, riecht balsamisch gewürzhaft und zwar mehr in den dunkel als in den hell gefärbten Varietäten, hat aber, abgerechnet diese Ungleichheiten, in den wesentlichen Eigenschaften nichts Abweichendes. Specif. Gew. = 1,004—1,006. Schmelzpunkt 47° bis 49° C. Es ist härter und brüchiger als Bienenwachs, löst sich (nach Bostock) in 20 Theilen siedenden Alkohols, vom Wachs gehen jedoch nur $\frac{1}{5}$ in die Lösung. Siedender Aether löst mehr als $\frac{1}{4}$ seines Gewichts vom Wachse und Terpenthinöl etwa 6 p.C.

Mit Kalilauge liefert das Wachs leicht eine duftig riechende Seife, leicht in Wasser löslich, deren fette Säuren bei 61° C. schmelzen, sich leicht in Alkohol lösen und aus dieser Lösung durch Bleizucker völlig niedergeschlagen werden. Aether zieht aus der Bleiseife kein Bleisalz aus, sondern nur unverseiftes Wachs. Es enthält also keine Oleinsäure (Chevreul muss demnach mit verfälschter Waare gearbeitet haben.) Der wässrige Auszug von dem mit Bleiglätte verseiften Wachs enthält Glycerin, aber wenig im Verhältniss zum Wachs.

Zwei Pfund Wachs wurden mit Kalilauge verseift, die Seife mit Schwefelsäure zerlegt, die fetten Säuren gehörig gewaschen und mit viel Wasser der Destillation unterzogen. Der Schmelzpunkt der Säuren war 60° C. und die wenigen Tröpfchen, die mit Wasser übergingen, schmolzen ebenfalls bei 60° C.

100 Grm. der Säuren in Alkohol bis nahe zur Sättigung bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, wurden in folgender Weise der fractionirten Fällung unterworfen. $\frac{1}{10}$ der Lösung wurde so genau als möglich mit gesättigter alkoholischer Lösung von essigsaurem Blei ausgefällt und das Ganze, Niederschlag sammt Flüssigkeit, zurück in die restirenden $\frac{9}{10}$ gegossen, im Kochen erhalten, bis der Niederschlag wieder gelösst war und nun wieder auf das ursprüngliche $\frac{9}{10}$ Volumen gebracht. Der beim Erkalten sich absondernde

Niederschlag war die erste Fraction. Auf analoge Weise wurden aus dem Filtrat noch weitere 8 Fractionen dargestellt, im Ganzen also 9. Der letzte Antheil, der durch essigsaures Blei nicht mehr fiel, enthielt die Aethyläther der fetten Säuren neben wenig freien.

Die Fractionen 1, 2, 3, 7 und 9 wurden mit kochender verdünnter Salzsäure zersetzt und die gewaschenen Fettsäuren hatten folgende Schmelzpunkte: aus 1 = 60,5° C., aus 2 = 61°. aus 3 = 61°, aus 7 = 55°, aus 9 = 50°. Jede der fetten Säuren-Fraction wurde aus Alkohol krystallisirt bis zu constantem Schmelzpunkt. Dieser betrug 62° C. war also der der *Palmitinsäure.*

Die alkoholischen Mutterlaugen, aus denen sich keine Palmitinsäure mehr ausschied, wurden zur Zerstörung der Aetherarten mit Kalilauge verseift, die Säuren wieder abgeschieden, in Alkohol gelöst und wie vorher krystallisirt. Die Krystalle hatten den Schmelzpunkt 43° C., bestanden also anscheinend aus *Laurinsäure.* Die 10. Fraction bestand fast nur aus Laurinäther.

Ein Pfund der rohen fetten Säuren mit wenig kochendem Alkohol wiederholt behandelt, hinterliess einen bei 62° C. schmelzenden Antheil und die vereinten weingeistigen Auszüge gaben, zur Krystallhaut verdampft und von der angeschossenen Palmitinsäure abgegossen, schliesslich nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation eine Lösung, die verseift eine Fettsäure von 43° C. Schmelzpunkt lieferte.

Beide Säuren wurden jedoch für sich fernerhin durch Lösen in Weingeist, Filtriren durch Thierkohle, Verseifung Abgiesung u. s. w. gereinigt und so fast vollkommen rein erhalten.

Mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, gaben sie folgende procentige Zusammensetzung:

	Palmitins.	Berechnet		Laurins.	Berechnet.
C_{32}	74,96	75,00	C_{24}	72,21	72,00
H_{32}	12,87	12,50	H_{24}	12,06	12,00
O_4		12,50	O_4		16,00

Die Laurinsäure ätherificirt sich bei gewöhnlicher Tem-

peratur viel leichter als die Palmitinsäure und der Laurinäther ist nur durch sehr concentrirte Kalilauge zersetzbar.

Das reine palmitinsaure Silberoxyd wird durch Reiben so gewaltig elektrisch, dass es aus dem Achatmörser herausfliegt und am Pistill hängen bleibt.

Das mit siedendem Alkohol wiederholt behandelte Wachs hinterliess einen Rückstand, der mehrmals aus heissem Aether unkrystallisirt die Eigenschaften des reinen Palmimitins besass.

Darnach besteht das Wachs von *Myrica cerif.* aus $\frac{1}{5}$ Palmitin und $\frac{4}{5}$ freier Palmitinsäure, gemischt mit ein wenig Laurinsäure oder Laurin. [Der Verf. hat aber das in Alkohol Gelöste nicht auf Anwesenheit von Glycerin untersucht. Auch ist Palmitin nicht ganz unlöslich in heissem Alkohol. D. Redact.]

Die empfehlenswerthe Anwendbarkeit des Myrica-Wachses als Leuchtmeterial und sein viel geringerer Preis als der des Bienenwachses, verdient mehr Aufmerksamkeit auf den Anbau der Pflanze zu ziehen. Dieselbe kommt auf dem armseligsten Boden in der Nähe der See fort, wo nichts Anderes mehr gedeiht und ist sehr hartlebig.

XLVIII.
Umwandlung der sogenannten Nitrile.

Während es schon vor einiger Zeit gelungen war, von den Cyanverbindungen der Alkoholradicale (den sogen. Nitrilen) aus, zu der Säure des nächst höheren Gliedes einer homologen Reihe zu gelangen, also Kohlenstoff zu einer chemischen Verbindung zu addiren, fehlte bis jetzt noch eine Methode, um gleichzeitig Wasserstoff in eine derartige Verbindung einzuverleiben und so irgend eine Verbindung des in der homologen Reihe nächsthöheren Alkoholradicals zu erzeugen. Eine solche Methode ist von O. Mendius (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXI, 129) aufgefunden in der Behandlung der Nitrile mit Wasserstoff in *statu nascendi.*

Behandelt man ein Nitril in saurer Lösung mit Zink, so nimmt es so viel Wasserstoff auf, dass es in die Aminbase übergeht, welche dem Alkoholradical des im Nitril vorhandenen Kohlenstoffgehalts zugehört, nach dem allgemeinen Schema:

$$C_{2n}H_{2n-1}N + 4H = (C_{2n}H_{2n+1})H_2N.$$

Die Ausführung dieser Umwandlung geschieht durch Behandlung einer wässrigen Lösung des Nitrils mit Schwefelsäure und Zink oder einer weingeistigen mit Salzsäure und Zink, derartig, dass der sich entwickelnde Wasserstoff in Condensationsgefässen das etwa mitgerissene Nitril absetzen musste, und die vom Zink abgezogene Lösung ebenfalls durch vorgängige Destillation von dem noch nicht umgewandelten Nitril befreit wurde, ehe man aus ihr die neugebildete Base abschied. Das Letztere ist sehr umständlich, wenn man Salzsäure angewendet hat, und auch nicht eben sehr einfach, wenn Schwefelsäure gedient hat, weil in Glasgefässen, die zur Entfernung der Base durch Kalk oder Natron nöthige Hitze nur schwer gegeben werden kann. Man krystallisirt desshalb zuerst die Hauptmasse des Zinkvitriols aus, wäscht die Krystalle mit Alkohol und fügt dieses Waschmittel zu der Mutterlauge, wodurch ein weiterer Antheil Zinkvitriol fällt, entfernt den Weingeist durch Destillation und fällt aus der Flüssigkeit nach Zusatz von essigsaurem Natron den Rest Zink mittelst Schwefelwasserstoffs. Schliesslich wird die Base durch Kalk oder Natron frei gemacht, abdestillirt, in Salzsäure aufgefangen und nach bekannten Methoden von einer kleinen Menge Salmiak durch Alkohol getrennt.

Die auf solche Art dargestellten Basen sind folgende:

1) *Propylamin.* Das dazu erforderliche Cyanäthyl war aus ätherschwefelsaurem Kali und Cyankalium destillirt, mit Salpetersäure geschüttelt und rectificirt. Es hatte constant 96° Siedepunkt und wurde mit dem 36fachen Gewicht Wasser und dem 4fachen Gewicht Schwefelsäure oder mit dem 14fachen Gewicht Alkohol, dem 5,5 Gewicht Wasser und dem 14fachen Salzsäure von 1,1 spec. Gew. der Einwirkung des Zinks unterworfen. In Folge der Flüchtigkeit

des Cyanäthyls lieferte diess nur $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Ausbeute an Propylamin.

Das *salzsaure Propylamin* ist gelblich, blättrig krystallinisch, sehr zerfliesslich, leicht in Alkohol, kaum in Aether löslich, schmilzt wenig über 100° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Es kann gut krystallisirt erhalten werden aus einer heissen concentrirten Lösung in starkem Alkohol.

Das Doppelsalz mit Platinchlorid, $C_6H_9NHCl, PtCl_2$, scheidet sich als goldglänzende Blättchen aus, wenn mässig concentrirte Lösungen des vorigen Salzes mit Platinchlorid vermischt werden. Die Krystalle lösen sich in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, und scheiden sich aus langsam erkaltender gesättigter Lösung in grossen schief rhombischen Tafeln aus, die in Aether völlig unlöslich sind.

Das *Propylamin* destillirt man aus der concentrirten Lösung der salzsauren Verbindung mittelst Kalihydrats in Stücken ab. Ueber Kalihydrat entwässert ist das Destillat wasserhell, stark lichtbrechend, von stark ammoniakalischem, eigenthümlichen Geruch, verschieden von dem des Trimethylamins. Siedepunkt 49,7° (corrigirt). Die Base brennt mit leuchtender Flamme und löst sich reichlich in Wasser unter Wärmeentwickelung. Die Lösung fällt die Salze des Eisenoxyds, Kupferoxyds, Bleioxyds, Nickel-, Kobalt- und Quecksilberoxyds, ohne eines dieser Oxyde zu lösen, dagegen wird der in Silbersalzen entstandene Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst.

Schwefelsaures Propylamin ist ein krystallinisches sehr zerfliessliches Salz.

Die Entscheidung über den Zweifel, ob das Propylamin wirklich eine Aminbase, $(C_6H_7)H_2N$, sei, und nicht etwa eine Imidbase, $(C_2H_3)(C_4H_5)HN$, fand der Verf. in der Behandlung der Base mit Jodäthyl.

Propyltriäthylammoniumjodür. Wird das Propylamin wiederholt mit Jodäthyl in zugeschmolzener Röhre bei 100° behandelt, so erhält man als Endproduct eine krystallinische, aus Alkohol in fettglänzenden Blättern oder langen Nadeln sich abscheidende Verbindung $C_6H_7(C_4H_5)_3NJ$, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Aether

st, nicht zerfliesst und nicht durch Kalilauge zersetzt ird. — Durch Silberoxyd lässt sich eine stark ätzende ösung der Base frei machen, aber nicht in fester Gestalt e Base erhalten.

Das *Platindoppelsalz*, $C_6H_7(C_4H_5)_3NCl + PtCl_2$, krystalli-rt aus wässriger Lösung in schönen orangerothen harten ktaëdern, die sich in Wasser und Alkohol ziemlich gut, Aether nicht lösen.

2) *Methylamin* aus Blausäure darzustellen, gelingt nicht leicht, als der früher beschriebene Process, und die Aus-ute beträgt nicht mehr als 10 p.C. Der Grund davon gt wohl in der grossen Flüchtigkeit des Cyanwasserstoffs dem Wasserstoffstrom. Der abdestillirten Base ist Am-oniak beigemischt, und die Scheidung der salzsauren Ver-ndungen durch Alkohol ergab ungefähr $\frac{1}{6}$ Salmiak. Das *lzsaure Methylamin* war blättrig, sehr zerfliesslich, leicht Alkohol, nicht in Aether löslich, und wurde durch lang-mes Verdunsten über Schwefelsäure in grossen quadrati-hen Tafeln gewonen. — Das *Platindoppelsalz* bildete dun-lgoldgelbe sechsseitige Tafeln $(C_2H_3)H_2NCl + PtCl_2$, lös-h in Alkohol, nicht in Aether.

3) *Aethylamin* wurde aus Cyanmethyl gewonnen, welches rch Destillation des Acetamids mit wasserfreier Phosphor-ure bereitet war. Das salzsaure Salz war blättrig, stark ygroskopisch, unter 100^0 schmelzbar, leicht in Alkohol, cht in Aether löslich.

Die durch Kali daraus abgeschiedene Base verdichtete ch bei $+6^0$ zu einer Flüssigkeit von stark ammoniakali-hem Geruch mit allen Eigenschaften des Aethylamins, ssen Identität durch Analyse des Platindoppelsalzes $(C_4H_5)H_3Cl + PtCl_2$, seine Bestätigung fand.

4) *Amylamin*, aus dem durch Destillation des Valeramids it wasserfreier Phosphorsäure bereiteten Butylcyanür dar-estellt, gab eine salzsaure Verbindung in weissen luftbe-ändigen Blättchen, leicht in Wasser und Alkohol löslich d mit Platinchlorid ein Doppelsalz in goldgelben Blätt-hen, $N(C_{10}H_{11})H_3Cl + PtCl_2$, liefernd.

Die Base ist ein dünnflüssiges Liquidum.

5) Aus *Benzonitryl* (Cyanphenyl) entsteht eine Base von der Zusammensetzung $C_{14}H_9N$, welche mit Salzsäure ein in Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht lösliches Salz liefert. Dieses krystallisirt aus Wasser in grossen quadratischen Tafeln, die leicht schmelzen und sublimiren. Die Lösung reagirt sauer und nicht auf Fichtenholz. Zusammensetzung: $C_{14}H_{10}NCl$. Das Goldchloriddoppelsalz bildet lange goldgelbe Nadeln, das Platindoppelsalz hellgelbe dünne Tafeln, $C_{14}H_{10}NCl + PtCl_2$, die schwer in Alkohol löslich sind. Das aus Weingeist anschiessende Quecksilberchloriddoppelsalz strahlig vereinte Nadeln.

Die aus der salzsauren Lösung durch Kali abgeschiedene Base sammelt sich als farbloses dünnes Oel auf der Oberfläche an, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, löst sich in kaltem Wasser leichter als in heissem und hält sich unverändert beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen. An der Luft zieht sie Kohlensäure an und wird zu seideglänzenden Nadeln. Sie riecht aromatisch, bildet um einen mit Salzsäure befeuchteten Stab Nebel, reagirt alkalisch und fällt die Salze des Eisenoxyds, Zinkoxyds und der Thonerde. Siedepunkt (corrigirt) zwischen 182,5 und 187,5°. Mit Chlorkalklösung färbt sie sich nicht, mit Salpetersäure erhitzt riecht sie nach Bittermandelöl.

Das zu der Dasstellung erforderliche Cyanphenyl wurde aus Benzoësäure bereitet, die in Benzoëäther, dann mit Ammoniak in Benzamid übergeführt und das Benzamid mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt wurde.

Aus den Eigenschaften der Base $C_{14}H_9N$ ergiebt sich, dass dieselbe weder Toluidin noch Methylamin sein kann, mit denen sie isomer ist. Es giebt aber auch noch eine dritte Isomerie: das von Anderson beschriebene Lutidin (s. dies. Journ. LIV, 41). Ob die neue Base mit diesem identisch sei, ist fraglich, obgleich bedeutende Differenzen im Siedepunkte obwalten.

Die dargelegten Resultate der Versuche des Verf., welche eine directe Addition von Wasserstoff zu den Nitrilen nachweisen, sind überdiess auch in so fern beachtens-

werth, als sie den Weg gebahnt haben, auf dem man von einer Säure zu dem ihr zugehörigen Alkohol gelangen kann, da es durchschnittlich ohne Schwierigkeit gelingt, das der Säure entsprechende Nitril und daraus mittelst salpetriger Säure die salpetrigsaure Aetherart des Alkohols zu bereiten. Sie zeigen auch, wie man allmählich von einem niedrigeren Gliede in der Alkoholreihe vermittelst der Cyanverbindungen in die Base des um C_2 höher stehenden Gliedes der Reihe gelangen und so allmählich aufsteigen kann, so weit sich noch Cyanverbindungen irgend eines Alkohols darstellen lassen.

Das Verhalten der Nitrile gegen nascirenden Wasserstoff veranlasst den Verf. zu einer von der jüngsten Ansicht abweichenden über die rationelle Zusammensetzung der Nitrile. Er nimmt nicht, wie bisher üblich und unzweifelhaft nachweisbar ist, dieselben als Cyanüre organischer Radicale an, sondern stellt sie unter die Verbindungen des Ammoniaktypus als $N(C_{2n}H_{2n-1})$, worin der Kohlenwasserstoff als 3atomiges Radical fungirt. Dieses Radical wird durch Einverleibung von O_2 wieder einatomig (wie es der Uebergang eines Nitrils vermittelst Kalis in die Säure $C_2H_{2-1}O_2$ und Ammoniak lehrt) und durch Addition von H_2 geht es ebenfalls in ein einatomiges Radical $(C_{2n}H_{2n+1})$ von demselben Kohlenstoffgehalt über.

XLIX.

Bereitung des salpetersauren Holzäthers und der Methylbasen.

In derselben Weise wie er das Aethylamin u. s. w. darstellte, hat Carey Lea (Sill. Journ. XXXIII. No. 98. p. 227) auch die Methylbasen aus dem salpetersauren Methyloxyd gewonnen. Wenn Ammoniak und das Methylnitrat in zugeschmolzenen Röhren bis 80 oder 90° C. erhitzt werden, so ist die Zersetzung schon in wenigen Stun-

den beendet. Aber sie geht auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, nur in längerer Zeit (4—5 Tage). Die Lösung enthält mehrere Methylbasen, deren Trennung sehr schwierig und vom Verf. noch nicht befriedigend gefunden ist.

Die Darstellung des salpetersauren Methyloxyds aus Salpeter, Holzgeist und Schwefelsäure ist selbst in sehr geräumigen Flaschen durchaus nicht ausführbar. Die Operation endet stets, selbst ohne Anwendung von Wärme, mit heftiger Explosion. Dagegen gelingt sie leicht und gefahrlos auf folgende Art: Man erhitzt in einer Literflasche 200 C.C. reinen Holzgeist mit 40 Grm. salpetersaurem Harnstoff, und wenn dieser gelöst ist, setzt man 150 C.C. reine Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. zu, destillirt bis auf ⅓ ab, fügt von Neuem 170 C.C. Holzgeist und 130 C.C. Salpetersäure hinzu, destillirt wieder so weit wie vorher ab und endet mit dem Zusatz von 150 C.C. Holzgeist, 110 C.C. Salpetersäure und 10 Grm. salpetersauren Harnstoff, wiederum bis ⅓ destillirend. Dann hat man alles salpetersaure Methyloxyd in der Vorlage.

Bei dieser Operation bildet sich keine Spur Blausäure, wie oft angegeben wird, wenigstens nicht bei Anwesenheit von Harnstoff.

Die Ausbeute von 420 Grm. Holzgeist, welche mit einer Salzlösung geschüttelt wurde, waren 300 Grm. rohes Methylnitrat, welches man mit einer verdünnten Lösung eines kohlensauren Alkalis schüttelt.

Die *Abscheidung und Trennung des Methylamins im reinen Zustande* aus der obengenannten Flüssigkeit bewerkstelligte der Verf. auf folgende Art (Sill. Journ. (2.) XXXIII. No. 99. p. 366). Die Lösung der verschiedenen Basen wurde mit Aetzkali oder Kalk destillirt, das in Wasser aufgefangene Product genau mit Oxalsäure neutralisirt und zur Trockne verdampft. Die Oxalate kochte man mit viel 94proc. Weingeist und filtrirte nach völliger Erkaltung; dabei blieb das oxalsaure Ammoniak auf dem Filter. Das Filtrat sondert sich beim freiwilligen oder gelinden Verdunsten in zwei Schichten, von denen die untere bald krys-

tallinisch wird. Beim Verdampfen der Mutterlauge scheidet sich noch mehr Salz aus.

Die perlglänzenden Krystallblätter werden durch Kochen mit Alkohol oder Aether-Alkohol gereinigt, indem man völlig erkalten lässt. Dabei scheidet sich reines oxalsaures Methylamin aus. Dieses wird durch Digestion mit salpetersaurem Baryt in Nitrat verwandelt und letzteres mit Aetzkali trocken destillirt.

Der Rückstand von den Oxalaten in Lösung giebt beim Verdampfen noch Methylaminsalz und dann ein Gemenge, welches nicht zu trennen war.

Zu den schon bekannten Reactionen des Methylamins fügt der Verf. noch folgende hinzu: es erzeugt einen weissen im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag in Cerchlorür, salpetersaurem Ceroxydul, schwefelsaurer Zirkonerde und Beryllerde, einen weissen im Ueberschuss löslichen in Alaunlösung, einen rothbraunen unlöslichen in Antimonchlorür, einen röthlichen im Molybdänchlorid, einen fleischfarbigen im Palladiumchlorür, einen braunen im Ruthensesquichlorür, keinen im Molybdänchlorür und Platinchlorür.

Am bezeichnendsten ist das Verhalten gegen Molybdänchlorür, welches weder vom Ammoniak, noch Aethylamin, noch Biäthylamin getheilt wird.

Der *fleischfarbige*, nadelförmige Niederschlag, welchen überschüssige wässrige Methylaminlösung im Palladiumchlorür erzeugt, ist eine Verbindung, welche erst nach einigen Augenblicken sich ausscheidet. Ueber Schwefelsäure getrocknet besteht sie aus $C_2H_5N, PdCl + \dot{H}$ mit 42,45 p.C. Palladium (berechnet 41,38).

Wenn dagegen Methylamin nicht im Ueberschuss zugesetzt wird, oder wenn die vorige Verbindung mit einem Ueberschuss saurer Palladiumchlorürlösung behandelt wird, so bildet sich eine tiefbraune Flüssigkeit, aus der sich bei gehöriger Concentration braunrothe, leicht in Alkokol und Wasser lösliche Blätter ausscheiden. Diese scheinen aus dem Doppelsalz $C_2H_6NCl + PdCl$ zu bestehen.

Pikrinsaures Methylamin krystallisirt in hellgelben büschelförmig vereinten Blättern oder bernsteingelben schiefen

Prismen und hexagonalen Platten. Erhitzt wird es dunkler, schmilzt dann zu einer rothen Flüssigkeit und brennt weiterhin mit weisser Flamme ab, einen kohligen Rückstand hinterlassend. Es löst sich mässig in Wasser und Weingeist.

L.

Zersetzung des Cyanallyls durch Kalihydrat.

In derselben Weise wie das Cyanäthylen in Bernsteinsäure umgewandelt wurde (s. dies. Journ. LXXXVI, 187) hat M. Simpson auch die Zerlegung des Cyanallyls vorgenommen (*Proceed. of the Royal Soc. XII*, 236).

Es wurde 1 Aeq. Allyltribromür, $C_6H_5Br_3$, mit 3 Aeq. Cyankalium in einer beträchtlichen Menge Weingeist gelöst, der Wasserbadhitze in gut verschlossenem Gefässe 16 Stunden lang ausgesetzt. Nachdem fast alles Kaliumsalz in Bromid verwandelt war, wurde die alkoholische abgegossene Lösung in einem Kolben mit Kalistücken eine Zeit lang gekocht, indem man den Alkohol wieder zurückfliessen liess. Als sich kein Ammoniak mehr entwickelte, destillirte man den Weingeist ab und behandelte den Rückstand vorsichtig mit überschüssiger Salpetersäure, wobei eine schwarze Masse zerstört wurde. Aus dem bei niedriger Temperatur zur Trockne gebrachten Rückstand zog Alkohol eine organische Säure aus, welche mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbersalz gefällt wird. Schliesslich zersetzte man das Silbersalz durch Schwefelwasserstoff und krystallisirte die Säure zwei Mal aus Wasser um.

Die farblosen Krystalle der Säure bestanden aus $C_{12}H_8O_{12}$, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	41,24	40,91
H	4,82	4,54

Sie lösten sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, hatten einen angenehm sauren Geschmack, schmolzen bei 185° C. und zersetzten sich in hoher Temperatur. Ihre Lösung fällt essigsaures Bleioxyd reichlich, der Niederschlag löst sich in starker Essigsäure. Ihre neutralen Salze fällen Eisenchlorid rothbraun, aber weder Chlorbaryum noch Chlorcalcium, wenn nicht Alkohol zugefügt wird. Sie gleicht also in so weit der Bernsteinsäure, unterscheidet sich aber durch das Verhalten gegen Wärme im freien Zustande.

Das Silbersalz bestand aus $C_{12}H_5Ag_3O_{12}$. Darnach erscheint die Säure dreibasig, doch will der Verf. noch weitere Belege dafür beibringen.

Dass die Salpetersäure im obigen Verfahren bei Gewinnung der Säure nicht irgend wie zur Entstehung derselben beigetragen, lehrten Versuche ihrer Abscheidung mittelst anderer Säuren.

Das Allyltricyanür, welches augenscheinlich zur Bildung der Säure als Ausgangspunkt gedient, konnte nicht in reinem Zustande dargestellt werden. Wenn die alkoholische Lösung, die es enthielt, verdampft wurde, hinterblieb eine schwarze theerartige Substanz, aus der Aether einen braunen in Wasser leicht löslichen Körper auszog. Dieser gab beim Erhitzen mit Natrium Cyannatrium, mit Kalihydrat Ammoniak und eine Säure, mit Salzsäure Salmiak und eine Säure — offenbar dieselbe wie oben.

Die Zersetzung des Cyanallys fand demnach so statt:

$$C_6H_5Cy_3 + 3.\dot{K}\dot{H} + 6\dot{H} = C_{12}H_5K_3O_{12} + 3.NH_3,$$

und die neue Säure hat nach dem Kohlensäuretypus die rationelle Formel:

$$\dot{H}_3.C_6H_5\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_3.$$

LI.
Ueber Caproylwasserstoff und dessen Abkömmlinge.

Bei der Untersuchung des amerikanischen Erdöls, welches jetzt in grossen Massen auf den Markt kommt, haben J. Pelouze und A. Cahours (*Compt. rend. t. LIV, p.* 1241) in reichlicher Menge einen Kohlenwasserstoff gefunden, dessen Zusammensetzung und ganzes Verhalten das des *Caproylwasserstoffs*, $C_{12}H_{13}H$, ist.

Er ist der flüchtigste Antheil in jenem Gemenge von Kohlenwasserstoffen und zugleich der überwiegende. Er siedet bei 68° und geht als farblose klare Flüssigkeit von ätherischem Geruch und 0,669 spec. Gew. bei +16° über. Seine Dampfdichte ist 3,05, entsprechend 4 Vol. von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}$. In Wasser unlöslich, löst er sich reichlich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzin und verschiedenen zusammengesetzten Aetherarten. Seinerseits ist er ein vortreffliches Lösungsmittel für Talg, Alkohol, Stearin, Margarin, Paraffin, fette Oele und fette Säuren, Nitrobenzid, Phenylalkohol, auch für Anilin in der Wärme. Er fängt leicht Feuer und verbrennt mit heller Flamme.

Von stärkster Schwefelsäure, selbst rauchender, von wasserfreier Phosphorsäure und rauchender Salpetersäure wird der Caproylwasserstoff nicht merklich angegriffen.

Mit Chlor liefert er, so weit bis jetzt erforscht, fünf Verbindungen: $C_{12}H_{13}Cl$, $C_{12}H_{12}Cl_2$, $C_{12}H_{11}Cl_3$, $C_{12}H_{10}Cl_4$ und $C_{12}H_8Cl_6$, von denen die ersten das *Caproylchlorür*, der Chloräther des Caproylalkohols, ist. Dieses Chlorür ist der Ausgangspunkt geworden für die Darstellung mehrerer Derivate des Caproylalkohols und des letzteren selbst.

Caproylsulfür. Durch Digestion einer weingeistigen Schwefelkaliumlösung mit Chlorcaproyl in verschlossenen Gefässen bildet sich Chlorkalium, und die weingeistige Lösung giebt bei der Destillation Schwefelcaproyl als farblose stinkende Flüssigkeit, $C_{12}H_{13}S$, von etwa 230° Siedepunkt.

Das *Schwefelwasserstoff-Caproylsulfür*, $C_{12}H_{14}S_2 = C_{12}H_{13}S + HS$, ist eine klare Flüssigkeit vom Geruch des Mercaptans und 145—148° Siedepunkt, welche aus Chlorcaproyl und Kaliumsulfhydrat erhalten wird. Sie erhitzt sich mit Quecksilberoxyd und liefert eine schleimige höchst übelriechende Verbindung; mit den alkalischen Metallen giebt sie weisse krystallisirte Verbindungen. Durch Salpetersäure wird sie in eine syrupsartige Säure verwandelt, die mit Baryt ein krystallisirbares Salz giebt.

Caproylcyanür, aus Chlorcaproyl und Cyankalium dargestellt, ist eine braune Flüssigkeit, nach der Destillation farblos, vom Geruch des Aethylcyanürs, welche durch kochende Kalilauge unter Ammoniakentwickelung eine Säure bildet, die sich ölig ausscheidet.

Caproyljodür, $C_{12}H_{13}J$, ist eine klare farblose Flüssigkeit vom Geruch des Jodamyls und 172—175° Siedepunkt. Sie bräunt sich rasch an der Luft und giebt mit essigsaurem Silberoxyd den

essigsauren Caproyläther, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$, eine farblose Flüssigkeit von 145° Siedepunkt, leichter als Wasser.

Caproylalkohol. Durch Zersetzung des essigsauren Caproyläthers mit concentrirter Kalilauge erhält man den betreffenden Alkohol, welcher ähnlich wie Fuselöl riecht und bei 150° siedet, eine Substanz, welche schon vor längerer Zeit Faget in gewissen Sorten Tresterbranntweins in sehr geringen Mengen entdeckte.

Caproylamin und *Dicaproylamin* bilden sich gleichzeitig, wenn Chlorcaproyl mit weingeistiger Ammoniaklösung bei 100° digerirt wird.

Das *Caproylamin*, $C_{12}H_{15}N$, ist eine aromatisch-ammoniakalisch riechende farblose Flüssigkeit von ätzendem Geschmack und 124—128° Siedepunkt. Sie löst sich ziemlich gut in Wasser, giebt mit Salzsäure farblose Blätter, $C_{12}H_{15}NHCl$, und mit Platinchlorid das Doppelsalz $C_{12}H_{15}NHCl, PtCl_2$. Durch Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl auf die Base entstehen äthylirte und methylirte Basen.

Das *Dicaproylamin*, $C_{24}H_{27}N = \left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_{12}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}N$, destillirt bei 190—195°, löst sich weniger in Wasser als die vorige Base und riecht weniger stark als diese. Sein Platinsalz besteht aus $C_{24}H_{27}NHCl, PtCl_2$.

Brom wirkt anders auf *Caproylwasserstoff* ein als Chlor. Es zersetzen sich nicht je 2 Aeq. Brom mit 1 Aeq. des Kohlenwasserstoffs, sondern je 4 Aeq. Brom mit 1 Aeq. Das Product, welches dabei nach dieser Gleichung:

$$C_{12}H_{14} + 4Br - 2.HBr = C_{12}H_{12}Br_2$$

entsteht, ist

Bromcaproylbromür, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{12}\\Br\end{matrix}\right\}Br$, eine gelblich - braune Flüssigkeit von 210—212° Siedepunkt und höherem spec. Gew. als Wasser.

LII.

Notizen.

1) Ueber die Zusammensetzung des amorphen Niederschlages in gesundem Urin

äussert sich Prof. Heintz in einem Briefe an Dr. Bence Jones mit Bezug auf dessen Abhandlung über den gleichen Gegenstand (dies. Journ. LXXXVIII, p. 153) wie folgt:

„Sie geben an, dass ich den Niederschlag als eine Mischung von verschiedenen sauren harnsauren Salzen, die durch die Gegenwart anderer Substanzen im Urin in der Form modificirt sind, betrachte. Ich habe diess nirgends gesagt. In Müller's Archiv 1845, p. 238 sage ich mit Beziehung auf meine Versuche: „Es ist also gewiss, dass der amorphe Niederschlag immer harnsaures Ammoniak, harnsaures Natron und harnsaure Magnesia enthält", und p. 260: „da ich schon gezeigt habe, dass der feine amorphe Absatz aus einer Mischung von harnsaurem Natron, harn-

saurem Kalk und harnsaurer Magnesia besteht, und dass er nicht nur dieselben Eigenschaften, sondern auch dieselbe Zusammensetzung hat wie der künstlich bereitete Niederschlag, so ist der Grund, aus welchem das natürliche Sediment als feines amorphes Pulver abgesetzt wird, sehr einleuchtend. Dieser Grund ist die gleichzeitige Fällung der drei Salze, von welchen das eine, das Kalksalz, wie ich gezeigt habe, stets als feines amorphes Pulver fällt, während Ammoniak- und Natronsalz, wenn sie gleichzeitig aus einer Lösung, welche Kochsalz enthält, wieder abgesetzt werden, zwar häufig als feines Pulver fallen, meistens aber grössere oder kleinere mikroskopische Massen bilden.

Hieraus ergiebt sich, dass ich die gleichzeitige Fällung der verschiedenen harnsauren Salze als die Ursache der Bildung des amorphen Niederschlages ansehe, und dass ich nicht der Meinung bin, es hänge dieselbe von der Gegenwart anderer Substanzen in der Lösung ab. Ich muss aber hinzufügen, dass das Missverständniss zum Theil von mir veranlasst ist, insofern ich in meiner Abhandlung nicht hinreichend die beiden Arten von amorphen Niederschlägen unterschieden habe, welche sich im Harne erzeugen. In der Einleitung habe ich nur den krystallinischen Absatz von dem amorphen getrennt, weiterhin aber den letzteren eingetheilt in den feinen körnigen Absatz, der leicht in warmem Wasser löslich ist, und den gröberen abgerundeten Absatz, der sich schwer in warmem Wasser löst. Die letztere Form habe ich häufig künstlich erzeugt, wenn nur harnsaures Natron und Ammoniak zugegen waren, während ich den feineren körnigen Niederschlag mit Sicherheit nur erhielt, wenn Kalk zugegen war. Ich gab desshalb an, dass die Gegenwart von Kalk zur Bildung des feineren Niederschlages erforderlich sei.

Da Oxalsäure häufig, nach der Zeit meiner Untersuchungen, in den Harnabsätzen gefunden worden ist, so könnte man glauben, dass der von mir erhaltene Kalk oxalsaurer gewesen sei, dagegen muss ich aber anführen erstens, dass ich bisweilen den frisch gelassenen Harn filtrirt habe, ehe er den Absatz der harnsauren Salze gab, andremale aber den amorphen Niederschlag wieder auflöste, filtrirte,

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure lässt beim Eindampfen unter Abgabe von Ammoniak das *saure* Salz zurück, welches nach einigen Tagen strahlig krystallinisch wird und nach der Formel $C_4H_3(NH_4)O_5 + (OH_2)_2$ zusammengesetzt ist. — Das *neutrale Kaliumsalz* krystallisirt in monoklinoëdrischen Blättchen $= C_4H_4K_2O_5 + OH_2$. — Das *neutrale Bleisalz* ist ein in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag, *der in siedendem Wasser durchaus nicht schmilzt* oder auch nur zusammenbackt. — Das *Silbersalz* ist ein weisser, anfangs flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der durch Erwärmen mit Wasser in charakteristische, sechsseitige, mikroskopische Täfelchen verwandelt wird; es wird auch bei 100° nicht verändert und scheidet kein Silber ab, wie die Salze der bis jetzt bekannten beiden Aepfelsäuren.

Aus dem Silbersalze entsteht durch Behandlung mit Jodäthyl sehr leicht ein neutraler Aether $= C_4H_4(C_2H_5)_2O_5$; derselbe ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, wovon er allmählich unter Zersetzung gelöst wird. — Ein Amid der Isomalsäure konnte bis jetzt nicht dargestellt werden.

Behandelt man ein Salz der Isomalsäure mit Phosphorsuperchlorid, so entsteht Chlormetall, Chlorwasserstoff, Phosphoroxychlorid und ein *neues Chlorid* von der Zusammensetzung des Fumarylchlorids, welches unter denselben Umständen aus der Aepfelsäure gebildet wird:

$$C_4H_4K_2O_5 + (PCl_5)_3 = (ClK)_2 + (ClH)_2 + (Cl_3PO)_3 + C_4H_2O_2Cl_2.$$

Das *Chlorid* wird als schwach gelbliche, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit von durchdringendem betäubenden Geruch erhalten. Es zersetzt sich mit Wasser allmählich in Chlorwasserstoff und eine der Fumar- und Maleïnsäure isomere neue Säure, die Kaemmerer *Isomaleïnsäure* nennt.

Isomaleïnsäure krystallisirt der Jodsäure ähnlich in warzenförmigen Gruppen, ist in Wasser schwerer als Maleïnsäure, leichter als Fumarsäure löslich und ist eine starke zweibasische Säure, ihre Zusammensetzung ist $C_4H_4O_4$, die ihrer neutralen Salze $C_4H_2Me_2O_4$. Das neutrale Kaliumsalz

bildet zerfliessliche Krystalle; das Bleisalz ist ein unkrystallinischer dem Chlorsilber sehr ähnlicher Niederschlag; das neutrale Silbersalz ist sehr leicht in Wasser löslich und scheidet beim Kochen dieser Lösung metallisches Silber ab.

Um über die Entstehung der Isomalsäure in der erwähnten Vervielfältigungsflüssigkeit der Photographen entscheiden zu können, war es zunächst erforderlich, deren Zusammensetzung möglichst genau zu kennen. Dr. Kaemmerer erhielt von dem Photographen eine Flüssigkeit, aus der sich schon erhebliche Mengen isomalsaures Silber abgeschieden hatten, und welche bei längerem Stehen noch sehr schöne durchscheinende Warzen desselben Salzes absetzte. Die Flüssigkeit erwiess sich bei sorgfältiger Analyse als eine Lösung von Isomalsäure, einer kleinen Menge von noch unverändertem Milchzucker und salpetersaurem Silber in reinem Wasser. Da nach Angabe des Photographen in die Flüssigkeit mit Lösungen von Bernsteinsäure und Citronensäure getränkte Papiere eingetaucht werden, und nach den Untersuchungen von Kekulé aus Bernsteinsäure durch Vermittelung ihres Bromsubstitutes Aepfelsäure entstehen kann, so wurde mit besonderer Sorgfalt auf die Gegenwart dieser beiden Säuren geprüft, aber keine Spur davon gefunden. Die Entstehung der Isomalsäure könnte aus Bernsteinsäure durch den Sauerstoff des Silberoxyds und indirect der Salpetersäure geschehen:

$$C_4H_6O_4 + Ag_2O = C_4H_6O_5 + Ag_2,$$

und schon alle Bernsteinsäure verwandelt gewesen sein. Wenn diess wirklich der Fall wäre, so müsste aber die Isomalsäure identisch sein mit der von Kekulé aus Monobrombernsteinsäure erhaltenen Aepfelsäure. Aus den kurzen Angaben, welche Kekulé bis jetzt über die Aepfelsäure gemacht hat, dass sie nämlich in allen Eigenschaften*) mit denen der gewöhnlichen Aepfelsäure übereinstimme, geht nun schon ziemlich sicher hervor, dass sie der Isomalsäure nur isomer ist.

Zur vollständigen Entscheidung der Frage über die Entstehung der Isomalsäure war aber eine nähere Verglei-

*) Die optischen Eigenschaften sind noch nicht untersucht.

chung der Eigenschaften beider Säuren durchaus geboten, und nur zu diesem Zweck wurde aus Monobrombernsteinsäure genau nach Kekulé's Angaben Aepfelsäure dargestellt und untersucht.

Die *Aepfelsäure aus Monobrombernsteinsäure* ist in Löslichkeit und Krystallform sowohl der freien Säure als auch ihrer Salze durchaus verschieden von der Isomalsäure, ebenso aber auch von der gewöhnlichen Aepfelsäure. Die freie Säure krystallisirt in *luftbeständigen* Nadeln und Blättchen; das neutrale Kaliumsalz *krystallisirt* in der Zusammensetzung $\text{Ꞓ}_4H_4K_2\Theta_5 + (\Theta H_2)_2$; das neutrale Bleisalz ist ein amorpher, in Wasser und auch in Essigsäure unlöslicher Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser weder *krystallinisch wird noch schmilzt;* das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser metallisches Silber abscheidet. — Die Aepfelsäure, welche Kekulé aus Monobrombernsteinsäure dargestellt hat, ist daher eine *neue isomere* Modification der Zusammensetzung $\text{Ꞓ}_4H_6\Theta_5$, von der somit folgende bekannt sind: 1) Die natürlich vorkommende, links drehende Aepfelsäure. 2) Die optisch unwirksame Modification derselben. 3) Die Säure aus Monobrombernsteinsäure. 4) Die Isomalsäure.

Da die Isomalsäure aus Bernsteinsäure nach dem Vorhergehenden nicht wohl entstanden sein kann, so ist die wahrscheinlichste Annahme, dass sie durch Oxydation des Milchzuckers auf Kosten des Sauerstoffs des Silberoxyds und indirect der Salpetersäure gebildet sei. Diese Annahme hat aber auch darin eine Stütze, dass, wie Liebig gezeigt hat, durch Oxydation des Milchzuckers mit Salpetersäure Weinsäure entsteht. Bei dieser Bildung von Weinsäure findet reichliche Gasentwickelung statt, und es tritt zugleich Oxalsäure (abgesehen von Schleimsäure und Zuckersäure) auf. Eine Gasentwickelung, also auch Bildung von Kohlensäure kann bei Entstehung der Isomalsäure nicht stattfinden, da sonst die sogenannte Vervielfältigungsflüssigkeit für die Zwecke der Photographen gar nicht brauchbar wäre; Oxalsäure wurde aber in dieser Flüssigkeit durchaus nicht gefunden. Daher wird die folgende Gleichung der

wahrscheinlichste Ausdruck für die Entstehung der Isomalsäure sein:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + O_6 = (C_4H_6O_5)_3 + (OH_2)_2.$$

Mit Versuchen, diese Ansicht direct zu prüfen, ist Herr Dr. Kaemmerer noch beschäftigt, da dieselben eine längere Zeit beanspruchen.

LIV.

Ueber die Synthese der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure.

Seit seiner letzten Mittheilung (s. dies. Journ. LXXXVI, 187) ist es M. Simpson gelungen, durch eine kleine Abänderung im Verfahren reines Cyanäthylen darzustellen (Phil. Mag. (4.) XXIII. No. 154. p. 326).

Nach dem Verf. ist dieses das erste Beispiel eines zweiatomigen Cyanids. Zu den schon früher (a. a. O.) aufgezählten Eigenschaften desselben sind noch folgende hinzuzufügen:

Unter der Temperatur von 37° ist es eine krystallinische feste Masse von hellbrauner Farbe, über dieser Temperatur ist es ein flüssiges Oel; seine specifische Dichte bei 45° C. ist 1,023. Es hat einen scharfen, unangenehmen Geschmack, reagirt auf Probepapier neutral und wird durch Kalium zerstört, indem Cyankalium gebildet wird. Seine wässrige Lösung wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd afficirt. Mit Salpetersäure erwärmt giebt es Bernsteinsäure und salpetersaures Ammoniak. Mit Salzsäure erwärmt liefert es dieselbe Säure und Chlorammonium. Es bildet eine interessante Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd die in folgender Weise erhalten wurde: Ungefähr 3 Aeq. krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd wurden mit 1 Aeq. reinen Aethylencyanids und einer beträchtlichen Quantität Aether in einem Mörser zusammengemischt. Der Aether wurde dann abgegossen und das zurückbleibende Salz in

siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten erstarrte die alkoholische Lösung zu einer Masse perlglänzender Tafeln. Der Analyse unterworfen lieferten dieselben Resultate, die mit der Formel $C_4H_4Cy_2 + 4(AgONO_5)$ übereinstimmten. Die Krystalle sind löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen schmelzen sie und explodiren wie Schiesspulver. Durch Schlag detoniren sie nicht. Diese Verbindung vermag vielleicht einiges Licht auf die Natur der knallsauren Verbindungen zu werfen.

Der Verf. hat auch das Verfahren etwas modificirt, welches er in seinem letzten Aufsatz für die Darstellung der Bernsteinsäure angab. Das modificirte Verfahren ist sehr ergiebig und liefert die Säure mit einem Male vollkommen rein. Von 1500 Grains Aethylenbromid erhielt er 480 Grains Bernsteinsäure oder fast 33 p.C. Sie gab bei der Analyse 40,54 statt 40,67 p.C. Kohlenstoff. Wir sind also jetzt, Dank den Untersuchungen von Perkin und Duppa, sowie von Kekulé (s. dies. Journ. LXXXII, 251. 313 und LXXXVIII, 37), im Stande, drei sehr complicirte organische Säuren (Bernsteinsäure, Paraweinsäure und Aepfelsäure) aus einem einfachen Kohlenwasserstoff aufzubauen; und was noch wichtiger ist, wir können diess nach einem Verfahren ausführen, das wir stufenweise ganz genau verfolgen können.

In der Absicht, sich zu vergewissern, ob die Homologen der Bernsteinsäure in ähnlicher Weise gewonnen werden könnten, hat der Verf. versucht, Pyroweinsäure aus Propylencyanid darzustellen, indem Propylen das Radical des Propylglykols ist.

Darstellung des Propylencyanid. Eine Mischung von einem Aequivalent Cyankalium zusammen mit einer beträchtlichen Quantität Alkohol wurde ungefähr 16 Stunden der Temperatur eines Wasserbades ausgesetzt. Der Alkohol wurde alsdann filtrirt und destillirt. Der so erhaltene flüssige Rückstand wurde in Aether gelöst. Der Körper, der beim Verdunsten der ätherischen Lösung zurückblieb, wurde darauf der Destillation unterworfen. Fast die ganze Flüssigkeit ging über zwischen 265—290° C. Das was bei 277—290° C. überging, wurde besonders gesammelt. Es

gab 62,0 statt 63,8 p.C. Kohlenstoff. Dieser Körper kann durch Destillation unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht erlangt werden, da er während des Processes theilweise Zersetzung erleidet.

Die Eigenschaften dieses Cyanids ähneln sehr denen des vorigen. Es unterscheidet sich indessen durch seinen physikalischen Zustand, welcher der einer Flüssigkeit bei der gewöhnlichen Lufttemperatur ist. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es hat einen scharfen Geschmack, reagirt neutral auf Lakmuspapier und wird durch Kalium unter Bildung von Cyankalium zersetzt. Seine wässrige Lösung schlägt salpetersaures Silberoxyd nicht nieder. Mit Kali erwärmt zerfällt es in eine Säure und Ammoniak.

Bildung von Pyroweinsäure. — Eine Mischung von 1 Vol. Propylencyanid und ungefähr $1\frac{1}{2}$ Vol. starker Salzsäure wurde in einer zugeschmolzenen Röhre der Temperatur eines Wasserbades für einige Stunden ausgesetzt. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt der Röhre zu einer Krystallmasse. Diese wurden getrocknet und in absolutem Alkohol gelöst. Der durch Verdunstung der alkoholischen Lösung erhaltene Rückstand wurde dann zwei Mal aus Wasser umkrystallisirt und zuletzt mit Aether digerirt. Der Körper, welcher zurückbleibt, wenn man den Aether abdestillirt, ist die fragliche Säure. Die duch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel der Pyroweinsäure sehr gut überein. Man erhielt 44,6 statt 45,4 p.C. Kohlenstoff. Sie hatte auch alle Eigenschaften, die man nach Pelouze und Arppe dieser Säure zuschreibt. Die Krystalle waren farblos und sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie hatte einen angenehm sauren Geschmack, wurde bei 100° C. halbflüssig und schmolz vollkommen einige Grade über dieser Temperatur. Lang fortgesetztes Kochen in einer Glasröhre verwandelt sie in ein Oel, welches unlöslich in kaltem Wasser war und nicht ferner auf Lakmuspapier einwirkte aber allmählich sich in heissem Wasser löste, indem es zu gleicher Zeit seine saure Reaction wieder erlangte.

Die Entstehung dieser Säure erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_6Cy_2 + 2.HCl + 8.HO = C_{10}H_8O_8 + 2(NH_4Cl).$$

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diesen Säuren eine Reihe von isomeren Säuren parallel läuft, welche durch ähnliche Processe aus den in den Aldehyden steckenden Radicalen erhalten werden können. So können wir hoffen, aus *Aethyliden* -cyanid ($C_4H_4Cy_2$) eine der Bernsteinsäure isomere Säure zu erlangen.

Der Verf. wird seine Versuche nach dieser Richtung fortsetzen und sie auf die Cyanverbindungen der dreiatomigen Radicale ausdehnen.

LV.
Ueber die Toluylsäurereihe.

In einer früheren Notiz über die zwei isomeren Toluylsäuren (dies. Journ. LXXXIV, p. 185) sprach S. Cannizzaro die Ansicht aus, dass die aus Benzylcyanür erhaltene Alphatoluylsäure nicht das wahre Homologon der Benzoësäure sei, und gründete seine Ansicht auf die Eigenschaften des aus der Alphatoluylsäure erhaltenen Aldehyds. Nunmehr fügt der Verf. (*Compt. rend. t. LIV, p.* 1225) hinzu, dass die Salpetersäure mit diesem Aldehyd eine Säure liefert, welche nicht zur Reihe der Toluylsäure zu gehören scheint. Diese letztere Säure enthält nämlich C_7 und scheint ein Gemenge von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure zu sein. Wenn man diese Thatsachen mit den Beobachtungen von Strecker und Moeller (dies. Journ. LXXIX, 470) zusammenhält, d. h. mit der Umwandlung der Alphatoluylsäure in Benzoësäurealdehyd, so wird man zu dem Schlusse geführt, dass die Alphatoluylsäure nicht zur Benzoësäurereihe gehört.

Nach dem gegenwärtigen Stand der Wissenschaft fehlt uns daher gänzlich ein Mittel, von dieser Reihe in die homologe höhere überzugehen. Rossi (dies. Journ. LXXXIII,

p. 238) ist seinerseits zu einem ähnlichen Schluss gelangt durch Untersuchung der von ihm aus Cuminylcyanür erhaltenen Säure. Diese Säure scheint nicht zur Cuminsäurereihe zu gehören.

Bei weiterer Beschäftigung mit den Cyanüren der Alkoholradicale fand nun der Verf., dass das wahre Homologon der Benzoësäure die Toluylsäure von Noad (d. Journ. XLIV, 145 und LXI, 251) ist, welche bei Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf das Cymen entsteht. Die Toluylsäure Noad's unterscheidet sich von der Alphatoluylsäure durch ihre Löslichkeit, ihre Krystallform und ihren Schmelzpunkt, scheint sich aber nicht sehr im Siedepunkt davon zu unterscheiden. Der Verf. hat aber gezeigt, dass der Schmelzpunkt der Toluylsäure zwischen 77 und 79° liegt, während die Alphatoluylsäure bei 76,5° schmilzt. Als Siedepunkt der Toluylsäure ergab sich fest 264°, während unter den gleichen Umständen die Alphatoluylsäure 2 oder 3° früher zu sieden scheint, was bei Vorhandensein von mehr Material noch genauer festgestellt werden soll.

Die Verschiedenheit in der Constitution der zwei Säuren tritt noch deutlicher hervor, wenn man sie in ihre Aldehyde umwandelt. Der Verf. hat schon angegeben, dass das Aldehyd der Alphatoluylsäure, nach der Methode von Piria dargestellt, keine Aehnlichkeit mit dem Benzoësäurealdehyd zeigt, im Gegentheil, das nach derselben Methode aus der Toluylsäure Noad's dargestellte Aldehyd verhält sich wie das wahre Homologon des Bittermandelöls. Destillirt man ein Gemenge von toluylsaurem und ameisensaurem Kalk, so bildet sich ein Oel, welches eine Substanz enthält, die mit doppelt-schwefligsaurem Natron eine gut krystallisirte Verbindung bildet; wird diese aber in heissem Wasser gelöst und mit kohlensaurem Alkali behandelt, so entsteht ein obenauf schwimmendes farbloses Oel, welches das wahre Toluylsäurealdehyd, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, ist.

Dieses Aldehyd riecht pfefferähnlich, siedet ohne Zersetzung constant bei 204° und wandelt sich in Berührung mit der Luft ebenso rasch in Toluylsäure um, wie das Bittermandelöl in Benzoësäure. Bei Behandlung mit alko-

schmelzbar und flüchtig ist, und beim Erhitzen mit Brom auf 100° in verschlossener Röhre in Sesquibromür übergeht. Hinsichtlich seiner Krystallform und seiner hauptsächlichsten Eigenschaften zeigt dieser Körper daher den vollständigsten Parallelismus mit seinen homologen chlorirten Verbindungen.

LVII.

Ueber die bei der trocknen Destillation der Boghead-Kohle entstehenden Kohlenwasserstoffe.

Von

C. Grev. Williams.

(Auszug aus *Journ. of the Chem. Soc. XV, 130.*)

Bekanntlich ertheilte man, als Kolbe und Frankland ihre erste Arbeit über die organischen Radicale veröffentlichten, diesen eine Formel, welche der Dampfdichte von 2 Vol. entsprach. Gerhardt und Laurent glaubten sich berechtigt, Frankland's Formeln zu verdoppeln und sie der Dampfdichte der Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen (= 4 Vol.) entsprechend zu machen. Da diess aber dem Aethyl und Methyl ihren Charakter von organischen Radicalen im elektrochemischen Sinn zu nehmen schien, betrachteten sie sie lieber als Homologe des Sumpfgases.

Der Fortschritt der Wissenschaft zeigte, dass, obwohl Laurent und Gerhardt bei der Verdoppelung in ihrem Recht waren, es doch zu weit gegangen hiess, den fraglichen Verbindungen die Natur von Radicalen abzusprechen. Würtz endlich setzte die Dampfdichte der Radicale ausser Zweifel, indem er nachwies, dass jedes Molekül durch eine verschiedene Gruppe vertretbar sei.

Die Sumpfgasreihe, mit den Radicalen nahe verwandt und zum selbigen Typus gehörig, ist besonders leicht mit

ihnen zu verwechseln, weil jedes alternirende Homolog des Sumpfgases mit einem der Radicale isomer ist, z. B.:

C_4H_6 Aethylwasserstoff mit Methyl C_4H_6.
C_8H_{10} Butylwasserstoff „ Aethyl C_8H_{10}.
$C_{12}H_{14}$ Caproylwasserstoff „ Propyl $C_{12}H_{14}$ u. s. w.

Bei der Untersuchung über die wahre Natur der indifferenten Kohlenwasserstoffe aus der Boghead-Naphtha richtete Williams seine besondere Aufmerksamkeit auf Hofmann's Versuche über die Wirkung der Hitze auf die Valeriansäure. Man hatte aus ihnen den Schluss gezogen, dass die Hydrüre der in der Reihe hoch stehenden Radicale keine Rothgluth vertragen könnten, dass sie sich vielmehr in die Kohlenwasserstoffe C_nH_n und H_2 zerlegten und darum gebe es keine dem Sumpfgas homologen Glieder aus den fettigen Säuren.

Es ist bemerkenswerth, dass zu derselben Zeit als Hofmann diese Ansichten aussprach, dass selbst C_8H_{10} in der Rothgluth nicht bestehen könne, Frankland das Amylhydrür unter den Destillationsproducten des Holzes und der Kohle nachwies, und zwar bei geeigneter Vorsicht in solcher Menge gewinnbar, dass er es zu Leuchtmaterial empfiehlt.

Der Verf. zeigte (s. dies. Journ. LXXII, 176), dass die aus der Boghead-Kohle bei niedriger Temperatur destillirende Naphtha ein Gemenge aus dreierlei Arten Kohlenwasserstoffen sei: Homologe den Benzols, des ölbildenden Gases und solche von der Zusammensetzung der Alkoholradicale, von denen es zweifelhaft blieb, ob sie nicht auch als die den letzteren isomeren Hydrüre zu betrachten seien. Die Indifferenz derselben erlaubte keinen entscheidenden Versuch, nichtsdestoweniger entsprechen die physikalischen Eigenschaften so genau denen der Radicale, dass man sie nur gezwungen als blos Isomere ansehen durfte. Nur der Siedepunkt des Butyls, $C_{16}H_{18}$, war um 12° zu hoch, verglichen mit dem von Würtz und Kolbe gefundenen, und derselbe liess sich auch nicht durch die sorgfältigsten Reinigungen herabdrücken. Dürre hat mit dem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ aus einer Naphtha von Braunkohlen Siedepunktsbe-

stimmungen gemacht, und weicht nur um ½° von der des Verf. ab.

Obwohl nun bei dem Mangel anderweitiger entscheidender Reactionen Siedepunktsbestimmungen solch eine kitzliche Frage nicht zum Austrag bringen können, so ist es doch zweifellos, dass Kohlenwasserstoffe C_nH_n und C_nH_{n+2} bei der trocknen Destillation sich bilden, und es ist nicht einzusehen, warum die jenen so verwandten Radicale nicht unter denselben Umständen sollten entstehen können.

Um darüber einiges Licht zu bekommen, versuchte der Verf. aus der Boghead-Naphtha einen Kohlenwasserstoff, der nicht von Säuren angegriffen wird und bei niedrigerer Temperatur als der vorläufig mit Propyl bezeichnete destillirt, abzuscheiden. Denn da das Aethyl ein Gas ist, so war es sicher vorauszusetzen, dass ein Gemenge der wirklichen Radicale nicht einen flüssigen Körper von niedrigerem Siedepunkt als Propyl enthalten würde. In der That gelang es, nach der früher beschriebenen Reinigungsmethode eine Flüssigkeit von 30—40° C. Siedepunkt abzuscheiden, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}$ und die Dampfdichte 2,4839 besass, also aus Amylhydrür bestand. Demnach sind die indifferenten Kohlenwasserstoffe höchst wahrscheinlich Homologe des Sumpfgases und nur isomer mit den Alkoholradicalen.

Die jodwasserstoffsauren Aether und folglich die wirklichen Radicale lassen sich, wie der Verf. fand, aus obigen Hydrüren auf eine ziemlich einfache Art gewinnen. Leitet man letztere nämlich durch rothglühende Röhren, so zerfallen sie in C_nH_n von niedrigerer Formel und einige gasige Producte, und die C_nH_n können durch rauchende Jodwasserstoffsäure sofort in die betreffenden Jodäther verwandelt werden. Aber es geht dabei eine ausserordentliche Menge Material verloren.

Die Hoffnung des Verf., dass die Radicale und Hydrüre in der Hitze sich verschieden verhalten würden, hat sich nicht verwirklicht, sie scheinen vielmehr in nahezu wenn nicht völlig dieselben Producte zu zerfallen.

LVIII.

Bestimmung der Dampfdichte unter dem Siedepunkt der Flüssigkeiten.

Entgegen der gewöhnlichen Annahme, dass die Dampfdichten bei hoher Temperatur richtiger als die bei niedriger seien, sind L. Playfair und J. A. Wanklyn der Ansicht, dass die Dampfdichten in einem gewissen Abstand vom Verdichtungspunkt richtiger seien als die in der Nähe dieses Punktes bestimmten (*Journ. of the Chem. Soc.* XV. 142).

Die bekannten Thatsachen, dass die Gase flüssiger Körper in der Nähe ihres Verdichtungspunktes sich nicht mehr gleichmässig ausdehnen und auf den Gefässwänden sich niederzuschlagen bestreben, halten die Verf. in Bezug auf die Dampfdichtebestimmungen für übertrieben hoch angeschlagen. Sie meinen, dass die bedeutenden Differenzen in den Dampfdichten nahe bei und weit über dem Verdichtungspunkt, wie man sie jetzt bei einigen Körpern kennt, mehr einer chemischen als einer physikalischen Ursache zuzuschreiben seien. So habe z. B. der Schwefel in dem einen Fall eine andere Formel (Atomgewicht) als in dem anderen. Ebenso die Untersalpetersäure.

Ein Gas kann von seinem Verdichtungspunkt entweder durch Temperaturerhöhung oder durch Druckverminderung oder durch Hinzufügung eines anderen permanenten Gases entfernt werden. Muss man die Dampfdichte bei niedriger Temperatur nehmen, so ist natürlich nur eine der beiden letzteren Methoden anwendbar. Die Verf. ziehen das Verfahren der Hinzuziehung eines permanenten Gases dem der Druckverminderung vor, und beweisen durch eine Anzahl Versuche, dass dabei die wirklich normale Dampfdichte am besten erreicht wird.

Sie bedienen sich des bekannten Gay-Lussac'schen Apparats mit einigen Abänderungen. Ein sorgfältig getrocknetes calibrirtes Rohr wird mit warmem Quecksilber gefüllt, in der Quecksilberwanne umgestürzt und mit trocknem Wasserstoff gefüllt. Die zu prüfende abgewogene

Vor dem Löthrohre verhält sich das Thallium anders als Blei. Es schmilzt schnell und oxydirt sich unter Verbreitung eines wenig riechenden bisweilen weisslichen mit röthlichen und violetten Nuancen gemischten Rauches. Es fährt nach dem Erhitzen noch lange zu rauchen fort.

In Sauerstoffgas brennt es über 300° mit lebhaftem Glanze. Man kann den Versuch so ausführen, dass man ein Kügelchen des Metalls auf eine rothglühende Kapelle bringt und diese in Sauerstoff taucht, oder so, dass man einen Sauerstoffstrom auf Thallium leitet, das man in einem Glasballon über der Lampe geschmolzen hat.

Chlor greift das Thallium bei der gewöhnlichen Temperatur langsam, über 300° aber rasch an. Wenn reichlich Gas vorhanden ist, kann das geschmolzene Metall darin glühend werden, es entsteht dann ein gelbliches flüssiges Product, welches beim Erkalten zu einer blassgelben Masse erstarrt.

Jod, Brom, Schwefel und Phosphor vereinigen sich mit dem Thallium ebenfalls unter Wärmeentwickelung, aber ohne Licht, und bilden dabei Producte, welche den entsprechenden Bleiverbindungen gleichen.

Das Selen bildet mit dem Thallium ein Seleniuret aus gleichen Aequivalenten, das sehr schmelzbar und von schwärzlichgrauer Farbe ist. Mit den Metallen bildet das Thallium Legirungen, so mit Zink, Blei, Antimon, Zinn, Kupfer, Silber und Platin.

Das Wasser wird vom Thallium bei der Siedhitze nicht zersetzt, es erhält ihm nur seinen Glanz oder giebt ihm denselben wieder wegen der Löslichkeit seines Oxydes; unter Mitwirkung einer Säure aber wird das Wasser leicht davon zersetzt. Indessen erfolgt die Wirkung der Schwefelsäure und Salzsäure im verdünnten Zustande nur langsam, während sie lebhaft wird, wenn die Säuren concentrirt sind, insbesondere in der Wärme. Salzsäure greift das Thallium selbst in der Siedhitze nur schwierig an.

Die wässrigen Lösungen der Thalliumsalze werden von den Alkalien und deren kohlensauren Salzen, so wie von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, wenn sie verdünnt oder sauer sind, nicht gefällt, wonach Crookes'

Angabe, dass das Cyanthallium und das Ferrocyanür unlöslich sein sollen, zu berichtigen ist. Chlorwasserstoffsäure giebt mit denselben einen weissen Niederschlag von wenig löslichem Chlorür; Jodkalium und Platinchlorür geben ersteres ein gelbes Jodür, letzteres ein Doppelsalz, welche beide noch unlöslicher sind, chromsaures Kali erzeugt ein gelbes Chromat, das sich kaum in überschüssigem Alkali löst. Schwefelwasserstoff ist ohne Wirkung auf die sauren Lösungen; aus den neutralen fällt es einen Theil des Thallium als schwarzgraues Sulfuret, das sich an der Luft verändert; wenn sie alkalisch sind, wirkt es wie Schwefelwasserstoff-Ammoniak und fällt alles Thallium in Gestalt eines voluminösen sich leicht zusammenballenden schwarzen Sulfurets, das im Ueberschuss von Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslich ist.

Zink reducirt das Thallium aus seinen Lösungen, insbesondere aus der schwefelsauren, in glänzenden bisweilen verästelten Blättchen. Zinn und Eisen fällen es unter gleichen Umständen nicht.

Thalliumoxyde. Das Thallium bildet mindestens zwei Oxyde.

Protoxyd, TlO. Dieses Oxyd ist sehr merkwürdig wegen der verschiedenen Formen, unter welchen es sich darstellt, und der Umwandlungen, die es erleiden kann. Es ist löslich in Wasser, seine Lösung ist farblos, sie hat eine starke alkalische Reaction und schmeckt und riecht ähnlich wie Kali. Es ist ferner, ebenso wie Kali, löslich in Alkohol, und schlägt wie dieses die unlöslichen Basen aus ihren Salzen nieder, z. B. Kupferoxyd, Zinkoxyd, Thonerde und Talkerde; endlich absorbirt es, wenn auch weniger energisch als Kali, die Kohlensäure der Luft, und bildet damit ein in Wasser lösliches in Alkohol unlösliches Carbonat. Im festen Zustande ist es gelblichweiss oder rothschwarz, je nachdem es wasserhaltig ist oder nicht, zuweilen in langen prismatischen Nadeln krystallisirt und über 300° schmelzbar zu einem gelblichbraunen Liquidum, das beim Erkalten zu einem gelben fest am Glase oder am Porcellan haftenden Ueberzuge erstarrt. Es greift nämlich das Oxyd Glas und Porcellan an und nimmt Kieselsäure daraus auf,

wesshalb es nicht lange und stark in Gefässen von Porcellan und Glas erhitzt werden darf.

Man erhält das Oxyd, indem man aus schwefelsaurem Thallium die Schwefelsäure mit Baryt ausfällt. Wenn man die farblose Lösung an der Luft abdampft, so wird sie kaustisch und schwärzt sich zum Theil an den überhitzten Rändern der Schale; zugleich zieht sie aber auch Kohlensäure an, und bei einem gewissen Grade erhält man, nach dem Abkühlen, ein Gemenge von schwarzem Oxyd, von weissgrauem Carbonat und gelbem Oxyd, die alle drei krystallisirbar sind.

Dampft man aber die Lösung zuerst in einer Retorte über freiem Feuer und zuletzt im Vacuo über Schwefelsäure ab, so krystallisirt das Oxyd mit gelblicher Farbe, mit der Zeit bilden sich lange Nadeln, die sich in dem Maasse als die Abdampfung fortschreitet, braun färben.

Beendet man den Versuch, wenn eine schwärzliche Kruste die Oberfläche bedeckt, so findet man, dass die Krystalle, wo sie auf dem Boden aufliegen, gelb sind, so dass das Ganze schwarz und gelb gestreift erscheint.

Diese Erscheinungen erklären sich daraus, dass das feste Oxyd gelblichweiss ist, dass es aber durch Entwässerung, die im luftleeren Raum sogar bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, unter Beibehaltung der Form rothschwarz wird. Dampft man eine Lösung des Oxydes in einer Porcellanschale ein, die mit einer Glasplatte bedeckt ist, entfernt die Platte und bläst den Wasserdampf weg, so werden die Wände der Schale plötzlich schwarz, beim Wiederauflegen der Platte verschwindet das Schwarz wieder, und man kann beliebig oft den Wechsel zwischen Gelb und Schwarz hervorrufen.

Concentrirt man eine Lösung des Oxydes in einem Ballon mit ausgezogenem Halse, und schmilzt diesen während des Siedens ab, so ist das Oxyd, welches sich an den Wandungen absetzt und beim Erkalten krystallisirt, gegen die Einwirkung der Luft geschützt. Es bleibt dabei in der mit Feuchtigkeit gesättigten Luft gelblich und wasserhaltig. Kehrt man aber den Ballon um, so dass die Flüssigkeit in den Hals gelangt, und erhitzt einen Theil des gelblichen

Ueberzuges gelinde, so dass die Sättigung mit Wasser an dieser Stelle zerstört wird, so wird die gelbe Substanz blässer, indem sie austrocknet und dann plötzlich schwarz. Entfernt man vom Feuer, so wird sie entweder langsam wieder gelb, indem sie Feuchtigkeit absorbirt, oder plötzlich, wenn man die Flüssigkeit darauf laufen lässt. Man kann diesen Versuch mehrmals wiederholen. Oeffnet man aber den Ballon unter frisch ausgekochtem Wasser, so löst sich das gelbe Oxyd zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche der ursprünglichen ganz gleich ist, wobei aber ein Theil unlöslich bleibt, der sich nur in Säuren löst.

Die Schwarzfärbung des Oxydes rührt aber nicht immer von einer Entwässerung her. Es hat dasselbe vielmehr eine Neigung Sauerstoff aufzunehmen und in ein höheres Oxyd überzugehen, wobei es schwarz wird.

Thalliumalkohol. Erhitzt man absoluten Alkohol mit Protoxyd, das im luftleeren Raum getrocknet worden ist, so entsteht eine klare Lösung. Dampft man diese im Wasserbade ab, so bemerkt man gegen Ende der Operation, dass die Flüssigkeit sich nicht mehr vermindert, und dass sie sich nach dem Erkalten nicht mehr mit Alkohol mischen lässt. Die Flüssigkeit, welche noch nicht bei 100° siedet, hat einen kaustischen Geschmack, das Aussehen eines schweren Oeles, sie ist sehr klar und stark lichtbrechend, doch etwas weniger als Schwefelkohlenstoff. Ihre Dichte ist 3,5, sie ist also die schwerste Flüssigkeit nach dem Quecksilber.

Die Verbindung ist wenig löslich in kaltem Alkohol. Mit Wasser zersetzt sie sich. Bringt man Wasser auf einen isolirten Tropfen derselben, so verwandelt sich dieser in eine schön gelbe voluminöse Masse von Thalliumoxyd. Man kann grosse Mengen von Thalliumalkohol bereiten, indem man einen Strom von Sauerstoff oder trockner kohlensäurefreier Luft in einen Ballon einleitet, worin sich heisser absoluter Alkohol und Thalliumblätter befinden. Der entsprechende Kaliumalkohol, welchen man als Alkohol betrachtet, in welchem wasserfreies Kaliumoxyd an die Stelle von Wasser getreten ist, lässt sich nicht durch directe Wirkung von Kalihydrat auf Alkohol bilden, in Folge

der starken Verwandtschaft dieses Alkali zum Wasser; anders ist es beim Thalliumoxyd, welches das Wasser so leicht abgiebt.

Braunes Peroxyd, TlO_3. Bringt man ein Alkali in die Lösung des Thalliumsesquichlorürs, so bildet sich ein braunes Oxyd, das sich absetzt und in der Flüssigkeit bleibt Thalliumchlorür aufgelöst zurück, wenn sie verdünnt genug ist.

Das braune Oxyd ist unlöslich und ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben. Bei 100° getrocknet hält es ein Aequivalent Wasser zurück, das es bei stärkerer Hitze verliert, ohne seine Farbe zu ändern. Beim Rothglühen zersetzt es sich und giebt Sauerstoff ab. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure erhitzt es sich und bildet in Wasser lösliche hygroskopische Salze, die sich aber mehr oder weniger schnell zersetzen, wenn die Flüssigkeit nicht sauer ist. Ueber 400° schmilzt das schwefelsaure Peroxyd und nimmt eine gelbe Farbe an, während es Sauerstoff und Schwefelsäure abgiebt. Nach Beendigung der Gasentwickelung bleibt weisses saures schwefelsaures Thalliumoxyd zurück, das bei Rothglühhitze in das minder schmelzbare neutrale Sulfat übergeht.

Das Perchlorid ist ebenfalls weiss krystallinisch aber noch minder beständig als das Sulfat. Es schmilzt sehr leicht und zersetzt sich unter Chlorentwickelung.

Das braune Oxyd ist den Analysen zufolge ein wasserhaltiges Tritoxyd.

	Gefunden.	Berechnet.
1) 2 Grm. verloren bei 300° an Wasser	0,069	0,076
2) 3 „ „ „ „ „ „	0,110	0,114

Das entwässerte braune Oxyd nimmt beim Erhitzen in Sauerstoff nicht an Gewicht zu. Das mit Sauerstoff gesättigte Oxyd enthält 3 Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. Thallium.

Die Analyse durch Zersetzung des entwässerten Oxydes mit Schwefelsäure und Auffangen des Sauerstoffs ausgeführt, zeigte die Identität beider Oxyde.

Die Bildung des braunen Peroxyds erfolgt nach der Gleichung:

$$2.Tl_2Cl_3 + 3(KO,HO) = TlO_3,HO + 3.TlCl + 3.KCl + 2.HO.$$

Schwarzes Peroxyd. Bei der directen Verbrennung des Thallium in Sauerstoffgas erhält man ein schwarzes Peroxyd, welches mit dem vorhergehenden isomer ist.

Wenn trockner reiner Sauerstoff auf das geschmolzene Metall strömt, so wird es glühend und verwandelt sich rasch in ein bei Rothglühhitze schmelzbares Oxyd, das nach dem Erstarren krystallinisch erscheint und alle Charaktere eines Gemenges von Protoxyd und Peroxyd hat. Es ist theilweise in Wasser löslich und macht dasselbe alkalisch; sein Strichpulver ist gelblichbraun. Von neuem der Wirkung des Sauerstoffs bei einer Temperatur unter dem Rothglühen ausgesetzt, nimmt es von neuem an Gewicht zu und wird violettschwarz, wenn die Sättigung erfolgt ist. Jetzt schmilzt das Oxyd nur noch sehr schwierig über der Lampe, es ist unlöslich in Wasser und macht dasselbe nicht mehr alkalisch. Bei Hellrothglühhitze zeigt dieses Oxyd im Platintiegel ein Aufkochen, wobei Sauerstoff mit Oxyddämpfen gemengt entweicht. Die Porcellantiegel werden dabei durchbohrt. Der Rückstand nach Beendigung des Aufkochens ist gelblichbraun, ähnlich dem geschmolzenen Protoxyd, wie dieses zum Theil in Wasser löslich, mit Säuren Salze bildend, die von den Alkalien nicht gefällt werden.

Concentrirte Schwefelsäure greift das schwarze Oxyd in der Kälte sehr schwer an, in der Wärme bildet sie damit ein Sulfat, das sich bei starkem Erhitzen wie das des braunen Peroxyds unter Sauerstoffentwickelung zersetzt.

Die Zersetzung zeigt zwei Perioden. Bei einem gewissen Zeitpunkte hört die Entwickelung von Schwefelsäure und Sauerstoff auf. Das weisse amorphe Product zersetzt sich mit Wasser und giebt einen Niederschlag von braunem Oxyd, und schwefelsaures Protoxyd löst sich auf. Bei stärkerem Erhitzen des weissen Products schmilzt es, es entwickelt sich von neuem Sauerstoff gemengt mit Schwefelsäure, die abdestillirt. Endlich giebt die Lampenflamme obwohl sie vollkommen hinreicht, das Product geschmolzen zu erhalten, keine Gasentwickelung mehr. Das erkaltete Product ist saures schwefelsaures Protoxyd. Wird dieses endlich stärker erhitzt, so wird es in neutrales Sulfat verwandelt.

hältnisse der diffundirten Substanzen in Aequivalenten ausgedrückt waren: Natrium 1,253, Chlor 1,175, Baryum 812, Salpetersäure 892). Graham hat in seinem Aufsatze (dies. Journ. LXXXVII, 71) zwei Versuche von ähnlichem Charakter beschrieben; der eine wurde gemacht mit einer Mischung von Chlorkalium und schwefelsaurem Natron, der andere mit äquivalenten Mengen von Chlornatrium und schwefelsaurem Kali; die Resultate sind aber nicht so zu Gunsten des Gesetzes gegenseitiger Zersetzung entscheidend, denn die Zahlen differiren nicht sehr von denjenigen, die erhalten werden müssten, wenn alles Chlor in Verbindung mit dem Kalium und alle Schwefelsäure mit dem Natron wäre. Doch ist die Uebereinstimmung nicht vollkommen und die Vertheilung der vier Bestandtheile kann sehr verschieden sein. Durch die vollkommene Uebereinstimmung der beiden Versuche ergiebt sich aber schliesslich das, was Graham in folgenden Worten zusammenfasst: „Die Säuren und Basen sind gleichgiltig verbunden oder eine Mischung von Chlorkalium und schwefelsaurem Natron ist dasselbe wie eine Mischung von Chlornatrium und schwefelsaurem Kali, wenn die Mischungen sich im Zustande einer Lösung befinden.“

6) *Eine Methode quantitativer Bestimmung durch Anwendung der Circularpolarisation.* Ein Argument für die Giltigkeit ist bereits aus einem Experiment Bouchardat's (*Compt. rend. XXVIII, p.* 319) abgeleitet worden, als er die Cicularpolarisation der Kamphersäure untersuchte. Er fand, dass gewisse kamphersaure Salze die Polarisationsebene weniger ablenken als die Säure selbst, und dass, wenn eins von diesen Salzen mit Salzsäure übersättigt wurde, die Lösung nicht so viel circularpolarisirende Kraft zeigte, als sie gezeigt haben würde, wenn alle Kamphersäure in Freiheit gesetzt worden wäre. Unglücklicherweise wurde das Experiment nicht mit äquivalenten Verhältnissen ausgeführt und hat daher keinen quantitativen Werth.

Es gelang indessen, interessante numerische Resustate zu erhalten auf Grund der Thatsache, dass verschiedene Verbindungen des nämlichen Körpers die Polarisationsebene verschieden ablenken.

Nicotin ist stark linkspolarisirend, aber mit Salzsäure verbunden verliert es vollständig diese Kraft. In der That scheint, wenn die Säure in grossem Ueberschuss vorhanden, ist, Wilhelmy's Beobachtung einer geringen Polarisation nach Rechts bestätigt.

Eine Lösung von bekannter Stärke gab eine Ablenkung von -14^0; sie wurde mit einer äquivalenten Menge von Chlorammonium vermischt; der Geruch nach Nicotin und Ammoniak war in der Mischung zu erkennen, und im Polarisationsapparat zeigte sie nur eine Ablenkung von $-10{,}5^0$.

Daraus kann geschlossen werden, dass eine Quantität Nicotin, die hinreichend die fehlenden $-3{,}5^0$ Ablenkung hervorzubringen sich mit Salzsäure verbunden und natürlich eine äquivalente Menge Ammoniak verdrängt hat. Diese Zahlen haben zufällig den gemeinschaftlichen Divisor 3,5. Die vier Substanzen müssen daher in der Lösung in sehr nahe, wenn nicht genau, den folgenden Verhältnissen vorhanden gewesen sein:

$$\text{Nic. HCl} + 3.NH_4Cl + NH_3 + 3 \text{ Nic.} \quad (\text{Nic.} = C_{10}H_7N).$$

Das Experiment wurde mit Chlornatrium statt Chlorammonium wiederholt. Eine Ablenkung von -28^0 wurde auf -25^0 reducirt, was die folgende Zusammensetzung für die Mischung anzeigt:

$$3 \text{ Nic. HCl} + 25 .NaCl + 3.NaO + 25 \text{ Nic.}$$

Da das Nicotin weniger Chlornatrium als Chlorammonium zersetzt hat, und seine absolute Neigung sich mit der Salzsäure zu verbinden die nämliche in beiden Experimenten gewesen sein muss, so folgt daraus, dass das Natron eine grössere Neigung, sich mit Salzsäure zu vereinigen, haben muss, als das Ammoniak, verglichen mit ihrer Neigung, in Verbindung mit Wasser allein zu bleiben. In Verbindung mit Salzsäure halten in der That 3 Aeq. Ammoniak das Gleichgewicht gegen das Nicotin, während zu dem nämlichen Zweck 8,3 Aeq. Natron erforderlich sind.

Es ist klar, dass das obige Experiment mit unzähligen anderen Salzen wiederholt werden könnte und so Tafeln über respective Affinität verfertigt werden könnten. Die Methode ist auch vortheilhaft, um über den Einfluss der

Quantität irgend eines der Constituenten Versuche anzustellen.

Weinsäure gab Resultate, die nicht so leicht zu verstehen sind. Es ist beobachtet worden, dass äquivalente Mengen des isomorphen weinsauren Kalis und weinsauren Ammoniumoxyds einen gleichen Einfluss auf den polarisirten Lichtstrahl haben, und dasselbe scheint auch vom Natronsalz zu gelten. Der Betrag der Ablenkung wird durch das Alkali vermehrt und augenscheinlich unabhängig davon, ob es im Zustand des neutralen oder sauren Salzes vorhanden ist. Z. B.:

Weinsäure		$= +10^\circ$.
„	$+1$ Aeq. Natron (saures S.)	$= +20{,}5^\circ$.
„	$+2$ „ „ (neutr. S.)	$= +31^\circ$.

Weinsäure wurde mit einer solchen Quantität citronensaurem Natron vermischt, die hinreicht, um das saure weinsaure Salz zu bilden, wenn sie es vollständig zersetzen sollte. Der Polarisationsapparat zeigte, dass eine theilweise Zersetzung erfolgt war. Neue Portionen von dem citronensauren Salz wurden zugesetzt und ein neues Quantum von weinsaurem Salz resultirte daraus in jedem Fall. Die Zahlen waren:

Weinsäure		$= +10^\circ$.
„	$+\frac{1}{2}$ citronens. Natron	$= +14{,}4^\circ$.
„	$+1$ „ „	$= +18{,}5^\circ$.
„	$+2$ „ „	$= +23^\circ$.

Diess Resultat ist in vollkommener Uebereinstimmung mit dem, was theoretisch zu erwarten war: das Natron hat sich zwischen die beiden Säuren in gewissen Verhältnissen getheilt; nämlich 8,5 kommen auf die Weinsäure und 12,5 auf das citronensaure Salz, wenn äquivalente Mengen angewandt wurden; und als mehr citronensaures Natron zugefügt wurde, wurde mehr weinsaures Salz gebildet.

Nun sind Citronensäure und Weinsäure analoge Säuren und vielleicht ist das Obige die richtige Erklärung für die beobachteten Erscheinungen; als aber ar[illegible]
angewandt wurden, wurden Result[illegible]
wirkung auf den polari[illegible]

durch solche einfache Zersetzungen zu erklären ist. So, mit essigsaurem Natron:

Weinsäure		$= +10^0$.
„	$+1$ Aeq. $NaO.\bar{A}$	$= +22^0$.
„	$+2$ „ „	$= +28^0$.
„	$+3$ „ „	$= +31^0$.

Wenn 2 oder 3 Aeq. essigsaures Natron angewandt werden, sind die erhaltenen Resultate verständlich genug, aber wie kommt es, dass ein einziges Aequivalent essigsaures Natron eine grössere Ablenkungszunahme hervorbringt, als eine proportionale Menge Natronhydrat?

Aber es giebt noch grössere Anomalien. Wenn salpetersaures, schwefelsaures Natron oder Chlornatrium oder Chlorammonium zu Weinsäure gefügt werden, so reduciren sie wirklich die ablenkende Kraft. So:

Weinsäure		$= +10^0$.
„	$+1$ Aeq. $NaO.NO_5$	$= +7^0$.
„	$+2$ „ „	$= +5^0$.
„	$+2$ „ schwefels. Natron	$= +8{,}5^0$.
„	$+2$ „ Chlornatrium	$= +3{,}5^0$.
„	$+2$ „ Chlorammonium	$= +4^0$.

Mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd wurde eine sehr geringe Ablenkungszunahme erlangt.

Die Ursache dieser Erscheinungen ist noch nicht gefunden worden. Sie wird offenbar der Anwendung von Weinsäure zu dem beabsichtigten Zweck Eintrag thun; aber ohne Zweifel könnten noch andere Substanzen ausser Nicotin gefunden werden, welche zuverlässige Resultate geben.

LXXV.
Chemische Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

I.
Ueber das Vorkommen salpetrig- und salpetersaurer Salze in der Pflanzenwelt.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Bildung der Nitrite und namentlich des salpetrigsauren Ammoniaks liessen mich vermuthen, dass diese Salze auch in der Pflanzenwelt vorkommen würden, und die darüber angestellten Versuche haben die Richtigkeit einer solchen Vermuthung ausser Zweifel gestellt.

Unter allen von mir bis jetzt untersuchten Pflanzen zeichnet sich das *Leontodon taraxacum* durch seinen Nitritgehalt ganz besonders aus, wesshalb auch von ihm zuerst die Rede sein soll. Ein Gewichtstheil der frisch gepflückten und zerquetschten Blätter dieser Pflanze mit 100 Theilen reinen Wassers zusammengestampft, ertheilt dieser Flüssigkeit die Eigenschaft, den mit SO_3 schwach angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen. Auch die frischen Blätter von *Lactuca sativa; Senecio vulgaris* und *erucaefolius; Lapsana communis; Sonchus oleraceus; Dactylis glommerata; Plantago major; Mentha piperita*; *Thymus serpyllum; Echium vulgare; Menispermum canadense; Magnolia obovata, discolor, yutan, glauca, macrophylla; Paulonia; Syringa vulgaris* und vieler anderen Pflanzen mehr liefern wässrige Auszüge, welche den angesäuerten Jodkaliumkleister sofort bläuen.

Sehr viele der verschiedenartigsten Gewächse sind so, dass der wässrige Auszug ihrer Blätter den besagten Kleister nicht im Mindesten bläut, aber bei längerem Stehen oder Marceriren mit den zerquetschten Blättern diese Eigenschaft in einem ausgezeichneten Grade erlangt. Als typisch hierfür können die frischen Blätter der *Spinacia oleracea*

gelten, welche, klein zerhackt und mit Wasser 12—24 Stunden zusammengestellt, einen wässrigen Auszug liefern, welcher den gesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief bläut. In ähnlicher Weise verhalten sich die Blätter von *Datura stramonium; Hyoscyamus niger; Conium maculatum; Nicotiana tabacum; Helianthus annuus; Papaver somniferum; Aristolochia sypho; Poa annua, Daucus carota; Beta vulgaris* und hundert anderer Pflanzen mehr, welche zerquetscht und mit Wasser 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur macerirt, tief bläuende Auszüge liefern.

Eine dritte und ebenfalls zahlreiche Gruppe von Pflanzen liefert Blätter, deren wässrige Auszüge ohne vorausgegangene Maceration den angesäuerten Jodkaliumkleister bläuen, diese Eigenschaft aber bald einbüssen, um sie jedoch bei längerer Maceration in einem noch viel höheren Grade wieder zu erlangen. Beispiele hiervon sind die Blätter der *Urtica dioica: Lactuca sativa; Sonchus oleraceus* Stösst man die Blätter der *Urtica* mit Wasser zusammen und wird der erhaltene Auszug unverweilt mit angesäuertem Jodkaliumkleister versetzt, so bläut sich das Gemisch augenblicklich; lässt man aber den Saft kaum eine Minute lang mit den zerquetschten Blättern zusammen stehen, so hat er schon sein Bleichungsvermögen verloren, um dasselbe jedoch nach mehrstündiger Maceration abermals zu erlangen. Ganz so verhalten sich die Blätter der *Lactuca sativa*, deren wässriger Auszug die gleichen Veränderungen etwas langsamer erleidet.

Was nun das Verhalten der Wurzel, des Stengels, Blattstiels und der Blüthe einer und eben derselben Pflanze betrifft, so ist dasselbe nicht selten gleich demjenigen ihrer Blätter, wovon *Leontodon taraxacum* als Beispiel gelten kann, deren sämmtliche Pflanzentheile stark bläuende wässrige Auszüge liefern Nicht selten tritt aber auch der Fall ein, dass der eine Pflanzentheil anders als die übrigen sich verhält, wie z. B. Wurzel, Stengel und Blüthe von *Origanum vulgare* oder *Verbena officinalis* bläuende Auszüge liefern und die Blätter dieser Pflanzen es nicht thun, und bei *Datura stramonium* ist es nur der noch grüne Stechapfel, von dem

ein solcher Auszug erhalten wird. Aehnliche Verhältnisse zeigen die Pflanzen, deren wässriger Blätterauszug erst durch längere Maceration das Bläuungsvermögen erlangen, d. h. nitrithaltig werden. Wurzel, Stengel u. s. w. von *Beta vulgaris* sind in diesem Falle.

Die getrockneten Blätter mancher Gewächse liefern eben so gut bläuende Auszüge, als diess die grünen thun, wie z. B. diejenigen von *Leontodon*, *Dactylis glomerata* u. a. m.; doch giebt es auch Pflanzen, deren Blätter ihren Nitritgehalt durch das Trocknen verlieren, wie z. B. diejenigen der *Magnolien*, *Paulonia* u. s. w. Frische Pflanzentheile, welche erst durch Maceration bläuende Auszüge geben, besitzen diese Eigenschaft auch im getrockneten Zustande, wie uns hiervon wieder Wurzel, Stengel, Blatt u. s. w. von *Beta vulgaris* ein Beispiel liefern.

Der Nitritgehalt oder, was das gleiche ist, das Bläuungsvermögen der wässrigen Pflanzenauszüge geht in der Regel ohne äusseres Zuthun verloren, sei es, dass man dieselben sich selbst überlässt oder mit den Pflanzentheilen, aus welchen sie erhalten worden, längere Zeit zusammen stehen lässt. Der wässrige Auszug der frischen Blätter von *Leontodon taraxacum*, bei gewöhnlicher Temperatur nur wenige Stunden sich selbst überlassen, wird den angesäuerten Jodkaliumkleister nicht mehr bläuen. In der Siedhitze verliert der Saft sein Bläuungsvermögen beinahe augenblicklich, welche Veränderung auch die stark bläuenden Auszüge vieler anderen Pflanzen erleiden. Der Saft der Blätter von *Spinacia oleracea*, durch Maceration bläuend geworden, verliert diese Eigenschaft ebenfalls wieder durch längeres Zusammenstehen mit der Blattsubstanz, und es ist hier die Bemerkung am Orte, dass durchschnittlich genommen die wässrigen und durch Maceration bläuend gewordenen Blätterauszüge rascher ihr Bläuungsvermögen einbüssen, als diess die Auszüge anderer Theile der gleichen Pflanze thun. So z. B. wird der wässrige Auszug der Stengel von *Hyoscyamus niger*, der schon manche Wochen alt ist, immer noch durch den gesäuerten Jodkaliumkleister gebläut, während derjenige der Blätter schon nach wenigen Tagen sein Bläuungsvermögen eingebüsst hatte. Doch giebt es auch Ausnahmen

von dieser Regel, wovon uns die *Datura stramonium* ein Beispiel liefert, deren Blätter und Stengel Auszüge geben, welche, obwohl einen Monat alt, den gesäuerten Kleister noch immer gleichstark bläuen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Eigenschaft der erwähnten Pflanzenauszüge den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, einem Nitritgehalt derselben beizumessen ist, von dem ich mich durch zahlreiche Versuche auf das Genügendste überzeugt habe. Und aus der Thatsache, dass die Auszüge der einen Pflanzen sofort, diejenigen anderer erst nach längerer Maceration Bläuungsvermögen zeigen, darf man schliessen, dass in jenen Pflanzen irgend ein Nitrit schon fertig gebildet vorhanden sei, wie z. B. in den Blättern, Stengeln u. s. w. des *Leontodon*, in diesen Gewächsen aber durch Maceration entstehe, wie uns hierfür die Blätter von *Poa annua*, *Hyoscyamus* u. s. w. ein Beispiel liefern.

Woher kommt aber das salpetrigsaure Salz im letzteren Fall? Ohne allen Zweifel aus den Nitraten, welche in den Blättern, Stengeln u. s. w. vieler Pflanzen enthalten sind und durch die gleichzeitig vorhandenen organischen Materien während der Maceration zu Nitriten reducirt werden, eine Wirkung, die nach meinen früheren Untersuchungen unorganische und organische Stoffe, z. B. Zink, Kadmium, Stärke, Eiweiss, Leim u. s. w. auf die gelösten Nitrate hervorzubringen vermögen.

Die schon etwas zäh gewordenen Stengel der in Samen geschossenen *Beta vulgaris* oder *Urtica dioica* sind ganz besonders geeignet, über die fragliche Entstehungsweise der Nitrite uns Aufschluss zu geben, welche Stengel, klein zerschnitten und nur kurze Zeit mit Wasser zusammen gestanden, einen Auszug liefern, der für sich allein den angesäuerten Jodkaliumkleister nicht im Mindesten [illegible] diese Reaction aber hervorbringt, nachdem man ihn [illegible] gewöhnlicher Temperatur nur kurze Zeit mit Zink- [illegible] Kadmiumspähnen hat in Berührung stehen [illegible] augenblicklich erfolgt die Bläuung des Auszuges [illegible] Jodkaliumkleister, wenn jener erst an[illegible] in Berührung gesetzt wird, auf welche [illegible]

grossen Anzahl von Pflanzen die Anwesenheit von Nitraten sich sehr leicht nachweisen lässt.

Kaum dürfte es nöthig sein, ausdrücklich zu bemerken, dass die wässrigen Auszüge der trocknen Stengel u. s. w. von *Beta vulgaris* u. s. w. durch längere Maceration nitrithaltig werden. Da nach meinen Erfahrungen die genannten Metalle ungleich rascher reducirend auf die gelösten Nitrate einwirken, als diess organische Materien zu thun vermögen, so begreift sich leicht, dass jene so rasch dem Auszuge der Betastengel die Eigenschaft ertheilen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen und eine ungleich längere Zeit erforderlich ist, damit das in dem besagten Auszug enthaltene Nitrat durch die darin vorhandenen organischen Materien zu Nitrit reducirt wird.

Wie erklärt sich aber das Verschwinden der Nitrite in den Pflanzensäften bei längerem Stehen? Dass diese Salze durch unorganische und organische Substanzen zerstört werden, habe ich früher schon angegeben. Da nun in den besagten Säften mancherlei organische Materien enthalten sind, so werden dieselben auch reducirend auf das vorhandene Nitrit einwirken, und selbstverständlich muss nach vollständiger Zerstörung dieses Salzes auch der Pflanzensaft die Eigenschaft verloren haben, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen. Ist aber in dem gleichen Safte neben dem schon fertig gebildeten Nitrit auch noch ein Nitrat vorhanden, wie z. B. in den Blättern der *Urtica dioica*, so verwandelt sich während der Maceration dieses Salz allmählich in Nitrit in Folge der fortdauernd reducirenden Wirkung der anwesenden organischen Materien, welches Salz bei hinreichend lang fortgesetzter Maceration ebenfalls wieder zerstört wird.

In vielen Fällen ist zu diesem Behufe nicht einmal eine längere Maceration der Blattsubstanz u. s. w. mit dem wässrigen Auszuge derselben nöthig und enthält diese, auch wenn klar filtrirt, schon so viel reducirende Materie gelöst, dass dieselbe nicht nur zur Umwandlung des Nitrates in Nitrit, sondern auch zur Zerstörung des letzteren vollkommen hinreichend, in welchem Falle sich z. B. der wässrige Auszug der Blätter von *Poa annua*, *Hyoscyamus* u. s. w.

befinden. Es ist weiter oben bemerkt, dass in der Regel die Blätterauszüge rascher als diejenigen der Stengel, Wurzeln u. s. w. ihren Nitritgehalt verlieren, welche Verschiedenheit des Verhaltens dem Umstande beizumessen ist, dass die ersteren durchschnittlich reicher als die letzteren an reducirenden organischen Materien sind. Mit diesem Unterschiede hängt ohne Zweifel auch die Thatsache zusammen, dass die Stengelauszüge in der Regel schwächer als diejenigen der Blätter gefärbt sind und jene mit der Zeit auch weniger stark sich färben und trüben, als es diese thun.

Es fragt sich nun, an welche Basen NO_3 oder NO_5 in den Pflanzen gebunden ist. Bei der an und für sich geringen Menge der darin vorhandenen Nitrite und Nitrate und den vielartigen organischen Materien und sonstigen Säuren, welche gleichzeitig in den Pflanzensäften vorkommen, ist die Beantwortung dieser Frage nicht so leicht und bis jetzt weiss ich nur folgendes darüber zu sagen. Alle bis jetzt von mir untersuchten nitrit- oder nitrathaltigen Pflanzenauszüge enthalten noch nachweisbare Mengen von Ammoniak, wie ich daraus schliesse, dass dieselben in einem kleinen Fläschchen mit Kalihydrat zusammengebracht, darüber aufgehangenes feuchtes Curcumapapier allmählich bräunen oder einen mit farbloser Hämatoxylinlösung getränkten Papierstreifen violett färben. Je nach der Pflanzenart, aus welcher ein solcher Auszug stammt, sind die erwähnten Ammoniakreactionen stärker oder schwächer. So z. B. zeigt der wässrige Auszug der Blätter des Leontodon eine merklich schwächere Reaction, als derjenige der Blätter oder Stengel von *Beta vulgaris*.

Manche nitrit- oder nitrathaltige und klar abfiltrirte Pflanzensäfte trüben sich mit kleesaurem Ammoniak nicht im mindesten, während andere Säfte damit einen mehr oder minder reichlichen in Salzsäure löslichen Niederschlag geben, woraus erhellt, dass die ersteren frei von Kalk sind und die letzteren diese Basis enthalten. Der wässrige Auszug von *Beta vulgaris* liefert ein Beispiel der ersten, derjenige der Blätter des Leontodon oder der *Dactylis glomerata* ein Beispiel der zweiten Art. Es ist daher möglich dass

NO_3 und NO_5 sowohl an Ammoniak als an Kalk oder auch noch andere Basen, z. B. an Kali, Natron u. s. w. gebunden sind, worüber weitere Untersuchungen uns Aufschluss geben werden.

Mit Bezug auf die vorliegende Frage scheint mir die Thatsache beachtenswerth zu sein, dass die Blätter u. s. w. mancher Pflanzen, welche schon fertiges Nitrit enthalten, d. h. deren wässrige Auszüge ohne vorausgegangene Maceration den angesäuerten Jodkaliumkleister bläuen, auch im getrockneten Zustand einen Auszug liefern, welcher die Nitritreaction noch in augenfälligster Weise hervorbringt, wie es z. B. derjenige der getrockneten Blätter des Leontodon thut. Ich will jedoch nicht unbemerkt lassen, dass Auszüge aus gleichen Mengen Leontodonblättern (auf deren Gehalt an festen Bestandtheilen bezogen) mit den gleichen Mengen Wasser erhalten, der eine aus frischen, der andere aus dürren Blättern, nicht gleich stark durch den angesäuerten Jodkaliumkleister gebläut werden: es bringt nämlich der erstere Auszug diese Nitritreaction stärker hervor, als diess der zweite thut, was anzudeuten scheint, dass während des Trocknens der Blätter ein Theil des darin enthaltenen Nitrites verloren geht, welche Einbusse vielleicht von verdampftem salpetrigsauren Ammoniak herrührt. Nach meinen Beobachtungen verflüchtigt sich dieses Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie daraus hervorgeht, dass ein mit seiner wässrigen Lösung getränkter Papierstreifen nach vollständigem Austrocknen kaum eine Spur von Ammoniaknitrit mehr enthält. Würde also in den grünen Blättern des Leontodon oder irgend einer anderen Pflanze dieses Salz enthalten sein, so müsste es sich während des Trocknens verflüchtigen, wogegen die Nitrite mit fixer Basis, z. B. Kalk, Kali u. s. w. in den Blättern zurückbleiben und desshalb aus den getrockneten Pflanzentheilen sich ausziehen lassen.

Wenn nun obigen Angaben gemäss auch in den Blättern, Stengeln u. s. w. vieler äusserst verschiedenartigen Pflanzen Nitrite oder Nitrate, ja nicht selten beide Salzarten gleichzeitig angetroffen werden, so habe ich sie doch in vielen Gewächsen bis jetzt noch nicht auffinden können, was

allerdings die Abwesenheit derselben noch nicht beweist; denn möglicher Weise könnte in derartigen Pflanzen eine so grosse Menge reducirender Materien enthalten sein, dass dadurch die Reaction des gleichzeitig darin vorhandenen Nitrites gänzlich verhüllt, also ihr Saft den angesäuerten Jodkaliumkleister nicht bläuen würde. Zu den vielen von mir untersuchten Pflanzen, deren Blätterauszug keine Nitritreaction hervorbringt, gehört z. B. *Catalpa*, *Cannabis* u. s. w. Weder der frische noch der durch Maceration erhaltene wässrige Auszug der grünen Blätter der *Catalpa* vermag den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen; ja der frische Saft derselben besitzt die Eigenschaft, wässrige Jodstärke zu entfärben, welches Verhalten die Anwesenheit einer merklichen Menge reducirender Substanzen beweist. Von den frischen Blättern des Leontodon ist weiter oben angegeben worden, dass ein Theil derselben, mit 100 Theilen Wasser zusammen gestossen, einen Auszug liefert, welcher SO_3-haltigen Jodkaliumkleister noch bis zur Undurchsichtigkeit tief bläue, was also auf einen schon merklichen Nitritgehalt dieser Blätter schliessen lässt. Wird nun ein Theil derselben mit einem Theile der frischen Blätter von Catalpa und 100 Theilen Wasser zusammen gestampft, so erhält man einen Auszug, welcher die Nitritreaction nicht im mindesten mehr zeigt, zum Beweise, dass die in dem Catalpablatte vorhandenen reducirenden Materien hinreichen, die Reaction des Nitrites, enthalten in einer gleichen Menge Leontodonblättern, völlig aufzuheben. Hieraus ersieht man aber auch, dass die Blätter der Catalpa eben so viel Nitrit als diejenigen des Leontodon enthalten könnten, ohne dass desshalb ihr wässriger Auszug den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen vermöchte. Wie also das Blatt der Catalpa nitrithaltig sein könnte, so auch die Blätter u. s. w. der übrigen Pflanzen, in welchen sich bis jetzt noch kein salpetrigsaures Salz mit den uns zu Gebote stehenden Mitteln hat nachweisen lassen.

Eben so wäre es recht wohl möglich, dass derartige Pflanzen auch Nitrate enthielten, ohne dass sie selbst durch längere Maceration Auszüge lieferten, in welchen sich Nitrite erkennen liessen, da es leicht geschehen könnte, dass

die durch die Reduction kleiner Mengen von Nitraten entstehenden Nitrite in Folge der stark desoxydirenden Einwirkung der vorhandenen organischen Materien nach Maassgabe ihrer Bildung auch sofort wieder zerstört würden. Durch Maceration der frischen Blätter von *Solanum tuberosum* habe ich bis jetzt noch keinen nitrithaltigen Auszug erhalten können, wohl aber durch diejenige der Stengel dieser Pflanze, und da in so vielen Fällen die verschiedenen Theile einer Pflanze, namentlich Blätter und Stengel, sich gleich verhalten so ist wahrscheinlich, dass, wie der Stengel, so auch das Blatt der Kartoffel nitrathaltig sei; welches Salz jedoch, nur in kleiner Menge vorhanden, durch die reichlich im Blattsafte enthaltenen reducirenden Materien sehr rasch zerstört wird, während in dem Auszuge der Stengel, ärmer an desoxydirenden Substanzen, das in Folge ihrer Einwirkung auf das vorhandene Nitrat entstandene Nitrit durch unser Reagens sich noch nachweisen lässt.

In dieser Hinsicht ist auch das Verhalten der Blätter der Paulonia bemerkenswerth, welche erwähntermaassen im frischen Zustande ohne vorausgegangene Maceration einen nitrithaltigen Auszug liefern, der aber, wie so viele andere Säfte, durch längeres Stehen diesen Salzgehalt wieder verliert, ohne ihn durch fortgesetztes Maceriren mit der Blättersubstanz wieder zu erlangen. Beim Ausziehen der gleichen aber getrockneten Blätter erhält man jedoch eine Flüssigkeit, welche, mit angesäuertem Jodkaliumkleister und Zinkspähnen zusammen gebracht, sich bald bläut, was die Anwesenheit eines Nitrates in den besagten Blättern beweist. Wie es scheint, werden beim Trocknen dieses Blattes die in ihm vorhandenen reducirenden Materien so verändert, dass sie weniger leicht auf das vorhandene Nitrat desoxydirend einwirken, wesshalb dasselbe sich mittelst des Zinks noch nachweisen lässt. Ich bin desshalb geneigt anzunehmen, dass kleine Mengen von Nitriten und Nitraten wohl keiner Landpflanze fehlen dürften und nur der Unvollkommenheit unserer jetzigen Untersuchungsmittel es zuzuschreiben sei, dass wir diese Salze in so vielen Pflanzen noch nicht haben entdecken können. Bei diesem Anlass kann ich nicht umhin noch einer Thatsache zu erwähnen,

welche mir in naher Beziehung zu der eben besprochenen Frage zu stehen scheint, die Thatsache nämlich, dass ich noch keinen Pflanzensaft untersucht habe, in welchem sich nicht noch deutliche Spuren von Ammoniak hätten nachweisen lassen.

Wie bereits angedeutet worden, halte ich dafür, dass die Anwesenheit von Nitriten und Nitraten in wässrigen Pflanzenauszügen eine Rolle bei den Zersetzungen spiele, welche diese Flüssigkeiten selbst bei gewöhnlicher Temperatur erleiden, und wohl könnte es sein, dass die genannten Salze als oxydirende Agentien den ersten Anstoss zu diesen Veränderungen geben. Indem nämlich das Nitrit oder Nitrat an diese oder jene im Pflanzensafte vorhandene organische Materie Sauerstoff abgiebt, muss auch der chemische Bestand einer solchen Substanz verändert werden, d. h. müssen neue Verbindungen entstehen, die ihrerseits selbst wieder Anlass zu weiteren Zersetzungen der vorhandenen organischen Stoffe geben können.

Dass eine genauere Kenntniss dieser Vorgänge, über welche wir bis jetzt noch so viel als nichts wissen, eine nicht geringe theoretische Wichtigkeit hätte, versteht sich von selbst.

Trotz der Lückenhaftigkeit der voranstehenden Arbeit habe ich sie dennoch veröffentlicht, und zwar in der Absicht, jüngere Chemiker, die zugleich Botaniker sind, und denen ein grosses Pflanzenmaterial zu Gebote steht, dadurch zu einer umfangsreicheren Untersuchung über das Vorkommen von Nitriten und Nitraten zu veranlassen, und im Interesse der Wissenschaft wünsche ich sehr, dass bald eine berufene Hand zu einer solchen Arbeit sich finde.

II.

Weitere Beiträge zur näheren Kenntniss des Jods, Broms und Chlors.

Wie vollständig auch unsere Kenntnisse [illegible] halten der genannten Stoffe zu den übri[illegible] zusammengesetzten, namentlich unor[illegible]

sein scheinen, so dürfen sie doch noch keineswegs als erschöpfend betrachtet werden. Schon vor einiger Zeit (s. dies. Journ. LXXXIV, 385) habe ich eine Reihe diese Salzbildner betreffender neuer, zum Theil sehr räthselhafter Thatsachen ermittelt, und in nachstehenden Mittheilungen wird von weiteren Reactionen derselben die Rede sein, welche nicht minder sonderbar und beachtenswerth sind.

Jod. Hundert Raumtheile gesättigter wässriger Jodlösung mit drei Raumtheilen (bei gewöhnlicher Temperatur) gesättigter Sublimatlösung versetzt, liefern ein Gemisch, welches noch merklich stark gelbbraun gefärbt ist, deutlich nach Jod riecht, und aus dem dieser Körper auch schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, wie aus der ziemlich rasch erfolgenden Bläuung eines mit Stärkekleister behafteten Papierstreifens erhellt, den man in einem Gefäss über dem besagten Gemisch aufhängt. Ob nun gleich aus einem solchen Verhalten hervorzugehen scheint, dass in unserer Flüssigkeit noch freies Jod vorhanden sei, so vermag dieselbe den damit vermischten Kleister doch nicht im mindesten mehr zu bläuen. Fügt man aber dem stärkehaltigen Gemische Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure zu, so erfolgt augenblicklich tiefste Bläuung desselben, wie auch eine gleiche Wirkung die löslichen Haloidsalze des Chlors, Broms und Jods hervorbringen, z. B. diejenigen des Ammoniums, Kaliums, Natriums, Calciums, Zinks, Eisens u. s. w. Die Sauerstoffsäuren und deren Salze, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure oder Natronsulfat oder Kalinitrat lassen das kleisterhaltige Gemisch ungebläut. Schon 1—2 p.C. Sublimatlösung derjenigen des Jods beigefügt, berauben die letztere der Fähigkeit, den Kleister zu bläuen, obwohl bei diesen Mischungsverhältnissen das stärkehaltige Gemisch bald eine violette Färbung annimmt.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass das Quecksilberchlorid auf die Jodlösung einen entfärbenden Einfluss ausübt, obwohl in einem schwachen Grade, wie daraus zu ersehen, dass 100 Raumtheile Jodwasser 52 Raumtheile Sublimatlösung zur vollständigen Entfärbung erfordern. Selbstverständlich vermag ein derartiges Gemisch den Stärkekleister ebenfalls nicht mehr zu bläuen; verhältnissmässig

viel festes Chlorkalium, Kochsalz oder Bromkalium zum kleisterhaltigen Gemisch gefügt, verursachen jedoch bald eine tiefe Bläuung, wie diess auch die Chlor- oder Bromwasserstoffsäure thut. Wird zu dem mit Jod gesättigten Wasser, welches 3 p.C. Sublimatlösung enthält, verhältnissmässig nur wenig Wasserstoffsuperoxyd gefügt, so vermag ein solches Gemisch auch unter Beihülfe der löslichen Chlor- oder Brommetalle den Kleister nicht mehr zu bläuen, wohl aber mittelst der Jodmetalle, z. B. des Jodkaliums. Die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods verursachen jedoch augenblicklich die stärkste Bläuung, nicht aber die Sauerstoffsäuren, z. B. SO_3 für sich allein; sie thun diess aber unter der gleichzeitigen Mitwirkung der löslichen Chlor- und Brommetalle. Auch die gelösten Hypochlorite, sowie Chlor- und Bromwasser, bewirken bei der Anwesenheit von Chlor- und Brommetallen eine tiefe Bläuung, falls jene Substanzen nicht im Ueberschusse angewendet werden. Noch ist hier zu erwähnen, dass HO_2 nur in verhältnissmässig kleiner Menge zu der besagten sublimathaltigen und noch merklich stark gelbbraun gefärbten Jodlösung gefügt, diese vollständig entfärbt uud geruchlos macht.

Aehnlich der Sublimatlösung wirkt auch diejenige des salpetersauren Quecksilberoxyds auf die wässrige Lösung ein; es bestehen jedoch zwischen dem Verhalten beider Salze einige Unterschiede, welche nicht unerwähnt bleiben dürfen; vorerst sei aber bemerkt, dass die zu meinen Versuchen angewendete Quecksilbersalzlösung 20 p.C. HgO enthielt.

Hundert Gramme der gesättigten Jodlösung erforderten zu ihrer vollständigen Entfärbung nicht mehr als zwei Tropfen der besagten Quecksilberlösung, woraus erhellt, dass dieselbe ungleich stärker entfärbend auf das Jodwasser einwirkt, als diess die Sublimatlösung thut. Das so erhaltene Gemisch ist anfänglich vollkommen klar; es scheiden sich jedoch aus ihm nach und nach winzige Mengen Quecksilberjodids aus, bald in der rothen, bald gelben Beschaffenheit und nicht selten auch beide Modificationen gleichzeitig neben einander aus, so dass man ein Gemenge gelber und rother Krystallchen erhält; wozu ich noch bemerken [illegible]

dass das gelbe Jodid nicht von selbst, sondern nur durch Druck in das rothe übergeführt wird.

Die durch das Quecksilberoxydnitrat vollständig entfärbte Jodlösung bläut für sich den Kleister nicht im mindesten, thut diess jedoch plötzlich und in augenfälligster Weise unter Mitwirkung sowohl der löslichen Haloidsalze des Chlors, Broms und Jods, als auch der Wasserstoffsäuren dieser Salzbildner, während die Sauerstoffsäuren und deren Salze ohne alle Wirkung auf das Gemisch sind, wie z. B. die Schwefelsäure und das Glaubersalz. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert jedoch das Gemisch nach einigen Stunden, bei der Siedhitze des Wassers schon in wenigen Minuten, die Fähigkeit, unter Beihülfe der löslichen Chlormetalle den Kleister zu bläuen, während die Jodmetalle (Jodkalium) im stärksten Grade, die Brommetalle in schwächerem diese Wirkung immer noch hervorbringen, so wie auch noch eine Bläuung durch die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods, oder durch die Sauerstoffsäuren bei Anwesenheit von Chlormetallen, z. B. Kochsalz, verursacht wird.

Die durch unser Quecksilbernitrat entfärbte Jodlösung in ihrem frischen Zustande mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt, bläut den Kleister unter Mitwirkung der Chlor- und Brommetalle ebenfalls nicht mehr, thut diess aber wohl noch mit Hülfe der Jodmetalle und derjenigen Mittel, durch welche die HgCl- und HO_2-haltige Jodlösung wieder befähigt wird, den Stärkekleister zu bläuen. Noch muss ich bemerken, dass die Lösung des essigsauren Quecksilberoxyds durchaus wie diejenige des Nitrates sich verhält, d. h. gleiche Mengen der Lösungen beider Salze von gleichem Procentgehalt an HgO auch die gleichen Mengen gesättigter Jodlösung entfärben.

Auch verdient noch erwähnt zu werden, dass das Ammoniak aus der durch diese Salze entfärbten Jodlösung eine rothbraune Substanz niederschlägt, welche ich noch nicht weiter untersucht habe, und von der ich glaube, dass sie aus einem basischen Quecksilbersalze, Quecksilberamid und Jodquecksilber zusammengesetzt sein dürfte.

Wird zu gesättigter Jodlösung so viel gelöstes Kali gefügt, dass jene Flüssigkeit nicht bloss völlig entfärbt erscheint, sondern auch noch merklich stark alkalisch reagirt und beigemengten Kleister gänzlich ungefärbt lässt, so tritt dennoch tiefste Bläuung des Gemisches ein, wenn man demselben die löslichen Holoidsalze des Chlors, Broms und Jods (natürlich mit Ausnahme derjenigen des Quecksilbers) beifügt, wie z. B. Salmiak, Kochsalz, Brom- oder Jodkalium, wie auch die gleiche Wirkung durch den Rohr- oder Traubenzucker hervorgebracht wird. Die in der angegebenen Weise durch Kali entfärbte Jodlösung besitzt jedoch die erwähnten Eigenschaften nur im frischen Zustande; sie verliert dieselben nach und nach von selbst, so dass z. B. nach 24 Stunden von ihr keine der beschriebenen Reactionen mehr verursacht wird. Bei der Siedhitze des Wassers gehen diese Eigenschaften schon in wenigen Minuten verloren und ebenso werden sie beinahe augenblicklich durch Wasserstoffsuperoxyd zerstört.

Schon vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass die Jodmetalle überhaupt, namentlich aber das Jodkalium einen schützenden Einfluss gegen die Einwirkung der freien Alkalien auf das freie Jod auszuüben scheinen, und ich finde, dass auch das Chlorammonium in einem hohen Grade diese Eigenschaft besitze. Wenn 100 Grm. gesättigten Jodwassers z. B. durch 0,3 Grm. einer Kalilösung nicht nur vollständig entfärbt, sondern auch noch so alkalisch werden, dass sie das Curcumapapier sofort bräunen, also kein freies Jod mehr zu enthalten scheinen, und wenn ferner 100 Grm. der gleichen Jodlösung, mit einigem Kleister vermischt, 1,25 Grm. besagter Kalilösung zu vollständiger Entbläuung bedürfen, so wird dieselbe Menge Jodwasser, in welcher man vorher 1 Grm. Salmiak gelöst, und die man mit Kleister vermischt hatte, 20 Grm. Kalilösung zur Entfärbung der unter diesen Umständen gebildeten Jodstärke erfordern. Je reicher die mit Kleister vermischte Jodlösung an Chlorammonium ist, desto mehr muss auch gelöstes Kali angewendet werden, damit das Gemisch sich völlig entbläue. Hat man z. B. 6 Grm. Salmiak in 100 Grm. Jodwasser gelöst, so sind zur Entfärbung volle 91 Grm. Kali-

lösung nöthig, und selbst dieses so stark alkalische Gemisch bläut sich noch etwas beim Zufügen weiteren Salmiaks und bis zur Undurchsichtigkeit tief bei Anwendung löslicher Jodmetalle, z. B. des Jodkaliums.

Kaum wird es der Bemerkung bedürfen, dass das Chlorammonium diesen schützenden Einfluss nicht nur gegen das Kali, sondern auch noch gegen alle Oxyde ähnlicher Art ausübt. Werden z. B. 100 Grm. unserer Jodlösung schon durch einige Tropfen wässrigen Ammoniaks völlig entfärbt, so bedarf die gleiche Menge Jodwassers, in welcher 1 Grm. Salmiak gelöst und die mit Kleister vermengt worden, zur vollständigen Entbläuung der Jodstärke 20 Grm. des gleichen Ammoniaks und bei reicherem Salmiakgehalt der Jodlösung eine noch grössere Menge.

Bemerkenswerth ist auch noch die Thatsache, dass der Kleister schon für sich allein in sehr merklichem Grade das freie Jod vor der Einwirkung des Ammoniaks schützt, wie daraus erhellt, dass 100 Grm. kleisterhaltiger Jodlösung 3 Grm. wässrigen Ammoniaks zur gänzlichen Entfärbung erheischen, während erwähntermaassen die gleiche Menge reiner Jodlösung schon durch eben so viele Tropfen des gleichen Ammoniaks vollständig entfärbt wird.

Da alle diese Reactionen (für mich wenigstens) noch durchaus räthselhaft sind, so verdient jede möglicher Weise darauf bezügliche Thatsache Beachtung, wesshalb ich auch hier nicht unerwähnt lassen will, dass die Anwesenheit des Chlorammoniums, wie auch des Jodkaliums u. s. w. eine Veränderung der Farbe des Jodwassers verursacht, denn nicht nur wird dadurch dieselbe heller, sondern sie geht auch aus Rothbraun in Gelb über, wovon man sich bei Anwendung grösserer Mengen von Jodlösung einfach so überzeugen kann, dass man darin Salmiak oder Jodkalium löst und die Färbung dieses Gemisches mit derjenigen der reinen Jodlösung vergleicht. Diese optische Veränderung deutet offenbar darauf hin, dass das Chlorammonium oder die löslichen Jodmetalle gegen das in Wasser gelöste Jod auch in chemischer Hinsicht nicht völlig gleichgültig sich verhalten und diese Materien in irgend einen Verbindungszustand treten, welcher mit dem besprochenen schützenden

Einflusse der genannten Salze irgendwie zusammenhängen dürfte. Und dieser Zusammenhang ist für mich um so wahrscheinlicher, als alle Haloidsalze eine ähnliche Farbenveränderung der wässrigen Jodlösung bewirken, die gleichen Salze aber auch das Jod gegen die Einwirkung der Alkalien schützen, obwohl in einem schwächeren Grade, als diess die löslichen Jodmetalle und der Salmiak thun. So z. B. erfordern 100 Grm. Jodlösung, mit Kochsalz gesättigt und mit Kleister vermischt, zur völligen Entbläuung der entstandenen Jodstärke drei Mal so viel Kalilösung, als die gleiche Menge des reinen kleisterhaltigen Jodwassers. Noch ist zu bemerken, dass die Sauerstoffsalze, wie z. B. Salpeter, Glaubersalz u. s. w. eben so wenig als die Chlorate, Bromate und Jodate weder eine Veränderung der Farbe des Jodwassers bewirken, noch auch einen schützenden Einfluss auf das Jod gegen die Einwirkung der Alkalien ausüben.

Brom. 100 Grm. wässriger Bromlösung ($\frac{1}{500}$ Brom enthaltend) mit 0,6 Grm. der vorhin erwähnten salpetersauren Quecksilberlösung versetzt, liefern ein farb- und beinahe geruchloses Gemisch, welches aber nichts desto weniger noch eine Bleichkraft besitzt, völlig eben so gross als diejenige der reinen Bromlösung, wie man sich hiervon mittelst Indigolösung leicht überzeugen kann. Das farblose Gemisch mit den löslichen Haloidsalzen des Chlors und Broms (die Quecksilberverbindungen selbstverständlich wieder ausgenommen) oder der Wasserstoffsäuren dieser Körper, oder mit Chlorwasser versetzt, färbt sich augenblicklich braungelb und entwickelt einen starken Geruch nach Brom, während die reinen Sauerstoffsalze, z. B. Kalinitrat, Natronphosphat, Bittererdesulfat u. s. w. ohne alle Wirkung auf das Gemisch sind. Die freien stärkeren Sauerstoffsäuren, organische wie unorganische, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kleesäure u. s. w. färben jedoch das Gemisch noch deutlich, obwohl in merklich schwächerem Grade, als diess die Haloidsalze thun. Auch das Wasserstoffsuperoxyd verursacht anfänglich eine schwache Bräunung, welche jedoch wieder rasch verschwindet unter noch sichtlicher Entwickelung von Sauerstoffgas, und es hat nun das bromhaltige Gemisch die Fähigkeit verloren, durch die vorhin ange-

führten Mittel wieder gebräunt zu werden oder die Indigolösung zu zerstören.

Gegenüber der wässrigen Bromlösung verhält sich das essigsaure Quecksilberoxyd vollkommen gleich dem Nitrate, und was das Quecksilberchlorid betrifft, so wirkt es zwar auch ähnlich beiden Salzen, jedoch namhaft schwächer, wie daraus erhellt, dass ein Raumtheil der erwähnten Bromlösung zur vollständigen Entfärbung volle drei Raumtheile gesättigter Sublimatlösung erfordert, welches Gemisch indessen ebenfalls noch Bleichvermögen besitzt und durch Kochsalz deutlich gebräunt wird. Ammoniak schlägt aus der durch die Quecksilberoxydsalze entfärbten Bromlösung eine schwefelgelbe Verbindung nieder, die ohne Zweifel analog zusammengesetzt ist derjenigen, welche durch Ammoniak aus der mit den gleichen Salzen entfärbten Jodlösung gefällt wird, und es dürfte wohl der Mühe werth sein, die Zusammensetzung dieser jod- und bromhaltigen Verbindungen genauer zu ermitteln.

Erhitzt man in einer Retorte das durch salpeter- oder essigsaure Quecksilberoxyd geruch- und farblos gewordene Bromwasser bis zum Sieden, so destillirt anfänglich eine Flüssigkeit über, welche bräunlich gefärbt ist, nach Brom riecht, die Indigolösung zerstört, den Jodkaliumkleister bläut, kurz alle Reactionen des freien Broms hervorbringt. Später geht eine farblose Flüssigkeit über, welche sich wie reines Wasser verhält, nichts desto weniger besitzt aber der flüssige Rückstand in der Retorte immer noch einiges Bleichvermögen. Fügt man zu dem besagten Rückstand einige Tropfen Salzsäure, so färbt er sich schwach gelb und liefert bei seiner Destillation aufs Neue bromhaltiges Wasser, dem jedoch bald reines folgt. Der nun noch vorhandene farblose Rückstand hat jetzt alle Bleichkraft verloren, liefert mit Ammoniak einen weissen Niederschlag und lässt überhaupt durch kein Mittel mehr Brom in sich erkennen.

Ich habe auch durch Quecksilbernitrat entfärbte Bromlösung unter jeweiliger Erneuerung des verdampften Wassers stundenlang offen im Sieden erhalten, ohne dadurch alles Brom aus der Flüssigkeit entfernen zu können; wie daraus abzunehmen war, dass dieselbe immer noch ein schwaches

Bleichvermögen zeigte, mit Ammoniak einen lichtgelben Niederschlag lieferte und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt einen feuchten über ihr aufgehangenen Streifen jodkaliumhaltigen Stärkepapiers allmählich bläute.

Chlor. 100 Grm. gesättigter wässriger Chlorlösung mit 5 Grm. Quecksilbernitratlösung von 20 p.C. HgO-Gehalt versetzt, liefern ein völlig farb- und beinahe geruchloses Gemisch, welches durch die festen löslichen Chlormetalle, z. B. Kochsalz oder auch durch die Chlorwasserstoffsäure wieder gelblich gefärbt wird und gleichzeitig einen äusserst starken Geruch nach Chlor entwickelt, eine Wirkung, die im merklichem Grade weder die Sauerstoffsäuren noch deren Salze hervorbringen. Die quecksilbersalzhaltige Chlorlösung besitzt ein Bleichvermögen, welches auffallender Weise dasjenige des reinen Chlorwassers noch um ein Namhaftes übertrifft. Wenn z. B. bei meinen Versuchen 10 Grm. reinen Chlorwassers 180 Grm. einer titrirten Indigolösung zerstörten, so vermochte dieselbe Menge Chlorwasser, mit 0,5 Grm. der erwähnten Quecksilberlösung vermischt, 270 Grm. der gleichen Indigotinctur zu entbläuen. Zwischen der reinen und quecksilberhaltigen Chlorlösung besteht auch noch der bemerkenswerthe Unterschied, dass die erstere etwas rascher als die letztere die Indigolösung zerstört. Vermischt man auf einmal 10 Grm. reiner Chlorlösung, z. B. mit 150 Grm. der titrirten Indigotinctur, so wird diese beinahe augenblicklich zerstört sein, während eine gleiche Menge derselben mit 10,5 Grm. der nitrathaltigen Chlorlösung vermischt, einige Minuten zur vollständigen Entbläuung erfordert. Führt man aber in dieses noch blaue Gemisch Salzsäure, Kochsalz oder andere lösliche Chlormetalle ein, so erfolgt beinahe augenblicklich Zerstörung der Indigolösung, gerade so, als ob reines Chlorwasser angewendet worden wäre.

Werden 10,5 Grm. der quecksilberhaltigen Chlorlösung, die also für sich allein 270 Grm. Intigotinctur zu zerstören vermöchten, erst mit Kochsalz in Berührung gesetzt, so wird zwar zugefügte Indigolösung sofort entbläut, davon aber nicht mehr als 180 Grm. zerstört.

Ich darf diese Mittheilungen nicht schliessen, ohne vorher noch einiger weiteren, das Chlor, Brom und Jod betreffenden Thatsachen zu erwähnen, welche, wie man sehen wird, auffallend und räthselhaft genug sind.

Man pflegt anzunehmen, dass die Indigolösung vom Chlorwasser sofort zerstört werde; diess ist jedoch nur dann der Fall, wenn letzteres in grossem Ueberschusse angewendet wird. Wie nachstehende Angaben zeigen, übt das Wasser auf die Kräftigkeit, mit der das in ihm gelöste Chlor auf den Indigo zerstörend einwirkt, einen grossen und zwar hemmenden Einfluss aus, welcher jedoch durch das Einführen gewisser Substanzen in die wässrige Chlorlösung nicht nur aufgehoben werden kann, sondern, was noch auffallender erscheinen muss, es erlangt das Chlor gegenüber der Indigolösung bei Gegenwart von Materien, welche man als chemisch gleichgültig gegen diesen Salzbildner zu betrachten pflegt, ein Bleichvermögen, dasjenige der reinen wässrigen Chlorlösung um ein Namhaftes übertreffend, wovon wir übrigens schon weiter oben ein Beispiel kennen gelernt haben.

Hat man Indigolösung so titrirt, dass 100 Grm. derselben durch 5 Grm. gesättigten Chlorwassers im Laufe einiger Secunden entbläut werden, so würde die Annahme, dass nun alles angewendete Chlor zur Zerstörung des Indigos verbraucht sei, eine sehr irrige sein, wie diess aus folgenden Angaben erhellen wird. Wendet man auf 100 Grm. der titrirten Indigolösung nur 1 Grm. unseres Chlorwassers an, so werden dieselben auch durch diese kleinere Chlormenge noch zerstört, welche Bleichwirkung freilich nur allmählich, d. h. im Laufe einer halben Stunde erfolgt. 1 Grm. des gleichen Chlorwassers vermag selbst 200 Grm. unserer Indigolösung zu zerstören, worüber jedoch einige Stunden vergehen; werden aber diesen Gemischen nur einige Tropfen Salzsäure zugefügt, so erfolgt die Entbläuung beinahe augenblicklich. Versetzt man 100 Grm. der titrirten Indigolösung mit 1 Grm. Salzsäure, so wird dieses Gemisch durch 1 Grm. Chlorlösung im Laufe von 15—20 Secunden entbläut. Fügt man zu 600 Grm. Indigolösung 1 Grm. Chlorwasser, so wird jene allerdings etwas heller, aber bei

noch so langem Stehen doch nicht mehr völlig entbläut werden, noch weniger daher Gemische, die noch reicher an Indigolösung sind, z. B. ein solches, welches auf 1 Grm. Chlorwasser 1000 Grm. Indigolösung enthält. Und hat man solche Gemische in offenen oder verschlossenen Gefässen, im Lichte oder in der Dunkelheit auch nur wenige Stunden stehen lassen, so werden sie selbst bei Zusatz von Salzsäure sich nicht mehr entbläuen, während dieselben, wie bereits erwähnt, im frisch bereiteten Zustand diess beinahe augenblicklich thun. Das Vermögen, die Bleichwirkungen des Chlorwassers gegenüber der Indigolösung nicht nur zu beschleunigen, sondern auch noch zu steigern, kommt indessen nicht bloss der Salzsäure, sondern auch den kräftigeren Sauerstoffsäuren unorganischer und organischer Art zu, wie z. B. der Schwefelsäure, Salpeter-, Phosphor-, Klee-, Wein-, Essigsäure u. s. w., obwohl die Salzsäure etwas kräftiger als alle die übrigen wirkt.

Mit dieser Wirkungsweise der bezeichneten Säuren dürfte vielleicht auch folgende Thatsache zusammenhängen. Ein Theil gesättigter Chlorlösung mit tausend Theilen Wasser verdünnt, liefert ein Gemisch, welches selbstverständlich kaum nach Chlor riecht oder schmeckt. Bedeckt man den Boden einer Flasche mit etwa 50 Grm. dieser Flüssigkeit, so wird ein darüber aufgehangener Streifen jodkaliumhaltigen Stärkepapiers erst nach 15—20 Minuten an seinen Rändern schwach violett gefärbt erscheinen; lässt man aber in die verdünnte Chlorlösung vorher nur einige Tropfen Salzsäure fallen, so wird die Färbung des erwähnten Papiers schon nach eben so vielen Secunden beginnen und dasselbe bereits merklich gebläut sein, wenn der über dem angesäuerten Chlorwasser hängende Streifen noch weiss ist.

Gegenüber der Indigolösung besitzt auch das Jod ein Bleichvermögen, und ich finde, dass 10 Grm. gesättigter wässriger Jodlösung 100 Grm. meiner titrirten Indigotinctur im Laufe von 3—4 Minuten vollständig entbläuen. Bei den vielen sonstigen zwischen dem Chlor und Jod bestehenden Aehnlichkeiten sollte man vermuthen, dass die Salzsäure u. s. w. auch das Bleichvermögen des Jods erhöhen

würde. Dem ist aber keineswegs so; denn nicht nur wird von der besagten Säure kein solcher Einfluss ausgeübt, sondern es vermindert dieselbe die Bleichkraft des Jods so sehr, dass sie so gut als vernichtet wird, wie diess folgende Angaben zeigen werden. 100 Grm. der erwähnten Indigolösung werden, wie schon bemerkt, durch 10 Grm. gesättigter Jodlösung in wenigen Minuten zerstört, die gleiche Menge Indigotinctur aber, nur mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, kann tagelang mit 10 Grm. Jodlösung zusammengemischt sein, ohne in merklichem Grade entbläut zu werden, obwohl mittelst Stärkekleisters die Anwesenheit freien Jods in einem solchen Gemische noch leicht sich nachweisen lässt. 10 Grm. Indigolösung mit einem Tropfen Salzsäure und 10 Grm. Jodwasser vermischt, erscheinen erst im Laufe einiger Stunden völlig entbläut, und beifügen will ich noch, dass auch die kräftigeren unorganischen und organischen Sauerstoffsäuren ähnlich der Salzsäure wirken. Aus diesen Thatsachen geht daher hervor, das schon kleine Mengen freier Säuren die Bleichkraft der wässrigen Jodlösung gegenüber der Indigotinctur wo nicht völlig, doch beinahe gänzlich aufheben. Ich darf hier nicht unerwähnt lassen, dass mit der beschriebenen Wirkungsweise auch die von mir beobachtete Thatsache zusammenhängt, dass das Ergebniss der oben erwähnten Versuche verschieden ausfällt, je nachdem die dabei angewendete Indigotinctur wie gewöhnlich noch sehr sauer ist oder aber (durch Alkalien) abgestumpft ist. Wie man leicht einsieht, wird im ersteren Fall das Chlorwasser rascher zerstörend auf die zugefügte Indigolösung einwirken, als diess im letzteren geschieht, und umgekehrt wird auf eine noch merklich saure Indigolösung das Jodwasser keine merkliche Bleichwirkung mehr hervorbringen, während es die abgestumpfte Tinctur leicht zerstört. Wer daher die oben erwähnten Versuche wiederholen und bestätigt finden will, der muss sich einer Indigolösung bedienen, die keine freie Schwefelsäure mehr enthält.

Noch ist zu erwähnen, dass auch die löslichen Jodmetalle und namentlich das Jodkalium auf das Bleichvermögen des in Wasser gelösten Jods einen hemmenden Ein-

fluss ausüben, der jedoch weniger stark als derjenige der Säuren ist. Werden z. B. 100 Grm. der titrirten Indigolösung mit 0,5 Grm. Jodkalium versetzt, so dauert es 3—4 Stunden, ehe 10 Grm. Jodlösung diejenige des Indigos völlig zerstört haben, während erwähntermaassen bei Abwesenheit des Jodsalzes diese Wirkung in eben so viel Minuten hervorgebracht wird.

Was das Verhalten des Broms betrifft, so steht dasselbe nahezu in der Mitte zwischen demjenigen des Chlors und Jods, wie diess in so vielen anderen Beziehungen der Fall ist. Hat man es mit einer wässrigen Bromlösung zu thun, die so ist, dass 1 Grm. derselben hinreicht, um 100 Grm. der titrirten Indigolösung zu zerstören, so wird 1 Grm. solchen Bromwassers nur wenig mehr als 100 Grm. der gleichen Indigolösung entbläuen, selbst wenn diese auch vorher stark mit Salzsäure u. s. w. versetzt worden, woraus erhellt, dass die Anwesenheit der Säuren das Bleichvermögen des Broms nur in einem so schwachen Grade steigert, dass dasselbe beinahe unverändert bleibt; wobei jedoch nicht unerwähnt bleiben darf, dass die angesäuerte Indigolösung doch etwas rascher als die ungesäuerte durch das Bromwasser entbläut wird.

Was die besprochenen Beziehungen der drei Salzbildner zu den Säuren betrifft, so könnte man das Brom als neutral bezeichnen, während vom Chlor und Jod sich sagen lässt, dass das Verhalten des einen genau das Gegentheil von demjenigen des anderen ist.

Chlorkalk. Dass die unterchlorigsauren Salze ein ausgezeichnetes Bleichvermögen besitzen, ist eine der bekanntesten Thatsachen der Chemie; nach meinen Beobachtungen äussert sich aber dasselbe je nach Umständen auf verschiedenartige Weise, und man kann sagen, dass die Hypochlorite gegenüber der Indigolösung ganz ähnlich dem freien Chlor sich verhalten, d. h. die Bleichkraft der genannten Salze erhöht. Enthält die Versuchsindigolösung keine freie Schwefelsäure, so wird dieselbe von den gelösten Hypochloriten, z. B. vom Chlorkalk, wie von dem reinen Chlorwasser, nicht so rasch als die angesäuerte Tinctur zerstört. Brauchen z. B. 150 Grm. einer abgestumpften Indigolösung

eine Stunde Zeit, um durch 1 Grm. einer bestimmten Chlorkalklösung völlig zerstört zu werden, so wird eine gleiche Menge dieser Hypochloritlösung 250 Grm. unserer Indigotinctur in wenigen Secunden zu entbläuen vermögen, falls letztere vorher mit HCl u. s. w. angesäuert worden. 250 Grm. angesäuerter Tinctur, ebenfalls mit 1 Grm. unserer Chlorkalklösung vermischt, können stundenlang stehen, ohne sich völlig zu entbläuen, und thun nun diess nicht mehr selbst bei Zusatz von Salzsäure, was beweist, dass in dem Gemisch kein Chlorkalk mehr enthalten ist.

Wenn nun obigen Angaben gemäss die freien Säuren das Bleichvermögen des Chlorkalk erhöhen, so erklärt sich diese Thatsache leicht aus dem Einflusse, den die gleichen Säuren auf die Bleichkraft des reinen Chlorwassers ausüben, worauf auch immer ein solcher Einfluss beruhen mag. Da die Chlorkalklösung neben einem Hypochlorit auch noch Chlorcalcium enthält, so wird durch die Einwirkung der Säuren auf diese beiden Salze das in ihnen enthaltene Chlor entbunden, dessen Bleichkraft dann unter dem Einflusse der vorhandenen freien Säure gesteigert wird, so dass es im Grunde die gleiche Sache ist, ob man durch reines Chlorwasser oder durch Chlorkalk die gehörig angesäuerte Indigolösung zerstört.

Schlussbemerkung. Nach Darlegung der sonderbaren, die Salzbildner betreffenden Thatsachen wird man vielleicht erwarten, dass ich eine Erklärung derselben versuche; aus naheliegenden Gründen thue ich diess nicht und beschränke mich auf die einzige Bemerkung, dass die Mehrzahl der oben beschriebenen Reactionen auf Verbindungszustände des Chlors, Broms und Jods hindeutet, über welche wir dermalen noch wenig Sicheres zu sagen vermögen.

III.
Ueber die Veränderung der Farbe der Indigolösung, durch die löslichen Quecksilberoxydsalze verursacht.

Obwohl die nachstehenden Angaben von keiner besonderen Bedeutung zu sein scheinen, so glaube ich sie doch

an die obigen Mittheilungen reihen zu sollen, weil dieselben nach meinem Dafürhalten Bezug auf einige der vorhin besprochenen Thatsachen haben und daher später zur Erklärung der bis jetzt noch so räthselhaften Erscheinungen Einiges beitragen können. Lässt man in 100 Grm. Wasser, durch Indigolösung nicht ganz bis zur Undurchsichtigkeit gebläut, einige Tropfen einer concentrirten Lösung salpeter- oder essigsauren Quecksilberoxyds fallen, so erhält man ein Gemisch, welches grün gefärbt und auch heller als das reine Indigowasser ist. Die grüne Färbung dieser Flüssigkeit wird aber sofort wieder in die ursprünglich rein blaue übergeführt durch die löslichen Haloidsalze des Chlors, Broms und Jods, wie auch durch die Wasserstoffsäuren dieser Stoffe und eben so durch die stärkeren unorganischen oder organischen Säuren, nicht aber durch die reinen Sauerstoffsalze, z. B. durch Kalisalpeter u. s. w. Beifügen will ich noch, dass das gelöste Quecksilberchlorid zwar auch in ähnlicher Weise farbenverändernd auf die Indigolösung einwirkt, aber in einem viel schwächeren Grade, als diess die beiden anderen Quecksilberoxydsalze thun.

IV.

Einige Notizen über das Chlorbrom.

Gleiche Raumtheile stark braunroth gefärbter [illegible] ger Bromlösung von 1 p.C. Br-Gehalt und mit [illegible] sättigten Wassers liefern ein hellgelbes Gemisc[illegible] durch eine Reihe von Mitteln das Chlor entzie[illegible] dadurch die ursprüngliche Färbung der Bro[illegible] hervorrufen kann.

Fein zertheilter Schwefel (*Lac Sulphu*[illegible] Zink- oder Eisenfeile mit unserem Ge[illegible] geschüttelt, färben dasselbe wieder b[illegible] ...it- es bei längerem Schütteln gänzlich [illegible] ...er- halten sich das Stickoxyd, die [illegible] ... So schweflige, unterphosphorige, pho[illegible] ...rmag Ameisensäure, das Wasserstoff[illegible] ...n man

auch die wässrigen Lösungen der Eisen- und Zinnoxydulsalze.

Die durch die erwähnten Substanzen bewirkte Bräunung der gelben Chlorbromlösung beruht selbstverständlich auf einer Chlorentziehung: der Phosphor, das Zink u. s. w. verbinden sich zuerst mit dem Chlor und machen dadurch das Brom frei, in Folge dessen das Gemisch sich bräunt. Bei längerer Einwirkung jener Materien gehen dieselben auch eine Verbindung mit dem Brom ein, was die vollständige Entfärbung unserer Flüssigkeit nach sich zieht. Die Bräunung des Gemisches, durch NO_2 oder NO_4 verursacht, beruht auf der Oxydation dieser Stickstoffverbindungen zu Salpetersäure, zu welchem Vorgang die heutige Theorie den hierfür nöthigen Sauerstoff aus dem vorhandenen Wasser beziehen muss, dessen H sie zunächst mit dem Chlor zu Salzsäure sich verbinden lässt. Bei weitergehender Einwirkung von NO_2 und NO_4 auf die besagte Lösung werden diese ebenfalls zu NO_5 oxydirt unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoffsäure, wesshalb die anfänglich eingetretene Bräunung unseres Gemisches verschwindet.

Kaum ist nöthig zu bemerken, dass durch SO_2, PO, PO_3 u. s. w. das in der gelben Flüssigkeit enthaltene Brom desshalb in Freiheit gesetzt wird, weil die schweflige Säure u. s. w. den heutigen Ansichten gemäss durch den Sauerstoff des Wassers zu Schwefelsäure u. s. w. oxydirt wird und der H dieses Wassers zunächst mit dem Chlor sich verbindet, wobei es sich von selbst versteht, dass bei Anwendung eines Ueberschusses von SO_2 u. s. w. auch diese zu SO_3 sich oxydirt unter Bildung von HBr.

Eben so leicht erklärt sich die durch Ammoniak hervorgebrachte Wirkung. Wird hiervon nicht zu viel zu der Chlorbromlösung gefügt, so wirkt in bekannter Weise nur das Chlor auf das Ammoniak ein, bei einem Ueberschusse des letzteren erleidet auch dieses von Seiten des Broms eine ähnliche Zersetzung, was natürlich die gänzliche Entfärbung unseres Gemisches zur Folge haben muss.

Von der Oxalsäure wissen wir, dass sie in Chlorwasser zu Kohlensäure oxydirt wird unter Bildung von HCl, während jene Säure unter sonst gleichen Umständen in der

wässrigen Bromlösung so gut als unverändert bleibt; wesshalb sie auch die gelbe Chlorbromlösung unter Entbindung von Kohlensäure nur bräunt, selbst wenn dieselbe im Ueberschusse angewendet wird. Auch die Ameisensäure wird schon bei gewöhnlicher Temperatur vom wässrigen Chlor zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, welche Zersetzung sie übrigens auch durch das Bromwasser erleidet; da aber das Chlor zuerst auf die Ameisensäure einwirkt, so wird durch letztere die gelbe Chlorbromlösung nur gebräunt, falls man von der Säure nicht mehr anwendet, als das vorhandene Chlor zu zerstören vermag. Durch einen Ueberschuss der Ameisensäure wird die besagte Lösung bald gänzlich entfärbt.

Was das Wasserstoffsuperoxyd betrifft, welches gegenüber dem Chlorbrom die Rolle einer oxydirbaren Materie spielt, so erklärt sich dieses sonderbare Verhalten aus der früher schon von mir ermittelten Thatsache, dass HO_2 mit dem Chlor und Brom in die Wasserstoffsäuren dieser Körper und frei werdenden gewöhnlichen Sauerstoff sich umsetzt. Das der Chlorbromlösung beigemischte Wasserstoffsuperoxyd wirkt in der angegebenen Weise zuerst auf das vorhandene Chlor ein, welches dann seinerseits mit weiterem HO_2 in Bromwasserstoffsäure und Sauerstoff sich umsetzt, was die gänzliche Entfärbung der anfänglich gebräunten Flüssigkeit zur Folge hat.

Gewöhnlicher reiner Aether zu gleichen Raumtheilen mit der lichtgelben Chlorbromlösung zusammengeschüttelt, entzieht derselben sofort ihren ganzen Gehalt an Chlorbrom und wird unter Entfärbung jener Flüssigkeit selbst lichtgelb gefärbt. Schüttelt man nun den chlorbromhaltigen Aether mit wässriger schwefliger oder arseniger Säure, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. zusammen, so färbt sich derselbe stark gelbbraun, vorausgesetzt, die genannten Substanzen werden nicht im Ueberschusse dem Aether zugefügt, in welchem Falle er selbstverständlich gänzlich entfärbt wird. Wie man leicht einsieht, hängen mit den erwähnten Reactionen auch die folgenden zusammen. So wenig als das Chlorjod den Stärkekleister bläut, vermag das Chlorbrom denselben gelbroth zu färben; wenn man

daher den durch reines Brom gefärbten Kleister mit Chlorwasser zusammenmischt, so wird er augenblicklich beinahe farblos; um aber seine rothgelbe Färbung wieder anzunehmen durch alle die Mittel, welche die gelbe Chlorbromlösung bräunen, wie z. B. durch die schweflige Säure u. s. w., wobei es sich wieder von selbst versteht, dass diese Mittel nicht im Ueberschuss angewendet werden dürfen.

LXXVI.
Titrirmethode für Kupfer und Nickel und für Kupfer und Zink.

Von

Dr. C. Künzel.

Eine ammoniakalische Lösung, die ein $\frac{1}{10000}$ Kupfer enthält, reagirt noch ganz deutlich auf frisch gefälltes und feuchtes Schwefelzink, letzteres bräunend, indem sich Zink löst, während Kupfer als Schwefelkupfer gefällt wird. Schwefelzink oder Schwefelnickel zersetzen sich augenblicklich in einer heissen ammoniakalischen Lösung von Kupfer. Eine Lösung, die $\frac{1}{20000}$ Schwefelnatrium enthält, reagirt noch ganz deutlich auf eine ammoniakalische Silberlösung oder eine Lösung von Nitroprussidnatrium.

Gestützt auf diese 3 Reactionen wende ich seit einiger Zeit folgende Titrirmethode für Nickel und Kupfer oder Kupfer und Zink an.

1) *Schwefelnatriumlösung.*

Da käufliches Schwefelnatrium meist kohlensaures Natron, unterschwefligsaures Natron, sowie auch Zwei- und Mehrfach-Schwefelnatrium enthält, kann diess zur Titrirung des Kupfers und Nickels nicht angewendet werden, denn diese Verbindungen, als Beimengungen des Schwefelnatriums, würden zu grossen Ungenauigkeiten in nachstehender Ana-

lyse durch titrirte Lösung Veranlassung geben. Ich bereite das Schwefelnatrium durch Uebersättigen einer Lösung von kohlensäurefreiem Aetznatron mit Schwefelwasserstoff, und um den überschüssigen Schwefelwasserstoff auszutreiben, nachherigem Erhitzen der Lösung in einem enghalsigen Kolben. Die Lösung verdünne ich so, dass ungefähr 1 C.C. derselben 1 Centigrm. Kupfer oder Nickel fällt.

2) *Titrirung der Schwefelnatriumlösung für Kupfer.*

Ich übersättige eine bekannte Quantität reinen in Salpetersäure gelösten Kupfers mit Ammoniak, verdünne mit Wasser und erhitze im Kölbchen zum Kochen. Zu der heissen Lösung lasse ich nun unter stetem Umschütteln so lange von der Schwefelnatriumlösung zu, bis ein Tropfen der zur Titrirung verwendeten Lösung nicht mehr auf feuchtes frisch gefälltes Schwefelzink reagirt, d. h. es nicht mehr braun färbt. Das Schwefelzink als Indicator für die Ausfällung des Kupfers bereite ich wie folgt: Ich löse gewöhnliches Zink in Salzsäure, übersättige mit Ammoniak und koche mit wenig Schwefelzink, um Blei, was käufliche Zinksorten fast ohne Ausnahme enthalten, vollkommen auszufällen. Die vom Blei befreite ammoniakalische Lösung wird filtrirt und mit so viel Schwefelnatriumlösung versetzt, dass noch eine geringe Menge Zink in Lösung bleibt. Dieser Brei von Schwefelzink mit überschüssiger Zinklösung wird auf mehrfach über einander gelegte platte Filtrirpapiere gegossen und darauf so gleichmässig als möglich vertheilt. Hat das Papier die Lösung etwas angezogen, so ist die weisse feuchte Schwefelzinkschicht für den angegebenen Gebrauch geeignet.

3) *Titrirung der Schwefelnatriumlösung für Nickel.*

Es wird ebenfalls eine bekannte Menge in Säure gelösten Nickels mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, mit Wasser verdünnt, und nun so viel Schwefelnatriumlösung zugesetzt, bis ein Tropfen der zur Titrirung verwendeten Lösung eine ammoniakalische Lösung von Silber schwach bräunt oder Nitroprussidnatrium röthet, d. h. bis alles Nickel gefällt ist und man einen geringen Ueberschuss von Schwe-

felnatrium in Lösung hat. Da nun aber frisch gefälltes Schwefelnickel eine Silberlösung bräunt und eine Nitroprussidnatriumlösung röthet, muss das Schwefelnickel durch Filtriren entfernt werden; filtriren kann man natürlicherweise nach jedem $\frac{1}{10}$ C.C. zugesetzter Schwefelnatriumlösung nicht, wesshalb ich folgende Miniaturfiltrirmethode anwende: Ich tauche einen ganz schmalen Streifen weisses Fliesspapier wenig in die Lösung, alles auf der Lösung etwa schwimmende Schwefelnickel bleibt an dem äussersten Rande des Papierstreifens, während sich die klare Lösung weiter das Papier hinauf zieht. Auf diese feuchte Stelle des Papiers, die kein schwarzes Schwefelnickel enthält, tupfe ich mit einem Glasstabe die Silberlösung oder die des Nitroprussidnatriums.

4) *Titrirung der Schwefelnatriumlösung für Zink.*

Es könnte diese geschehen, indem man sich als Indicator ebenfalls der Silberlösung wie bei der Titrirung für Nickel bediente, doch ist diess für das Zink weniger genau, da das Schwefelzink als lockerer Niederschlag leichter vom Papier aufgesogen wird, und hauptsächlich weil man das weisse auf dem weissen Fliesspapier aufgesogene Schwefelzink zu schwer bemerken kann. Es ist rathsamer für das Zink, als Indicator reines Nickelchlorür anzuwenden, in der Weise, wie man diess schon seit mehreren Jahren nach meiner Angabe in allen belgischen Zinkhütten für die Gehaltsbestimmung der Zinkerze anwendet.

Die Titrirung der Lösung ist dann richtig, wenn man aus dem mit Kupfer gefundenen Titer der Schwefelnatriumlösung und den Aequivalenten durch Berechnung für Nickel oder Zink fast genau denselben Titer erhält als man durch den Versuch mit letzteren Metallen gefunden hat.

5) *Titrirung von Kupfer und Nickel.*

Das Erz, der Stein, die Legirung oder bei Speisen, die durch bekanntes Schmelzen und Auswaschen des Schmelzproductes erhaltenen arsenfreien Metalloxyde werden in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand

auf etwa 120—150° erhitzt, um Kieselsäure vollkommen abzuscheiden. Von den eingetrockneten und durch Zusatz von Salzsäure in Wasser gelösten Chlormetallen wird Eisen durch Kochen mit essigsaurem Natron, Digeriren mit kohlensaurem Baryt, oder wenn weniger Genauigkeit und grössere Schnelligkeit erforderlich ist, durch Ammoniak abgeschieden. Die eisenfreie (auch vom Baryt befreite) Lösung wird stark mit Ammoniak versetzt, im Kölbchen zum Kochen erhitzt und so lange unter stetem Umschütteln mit der titrirten Schwefelnatriumlösung versetzt, bis ein Tropfen der zu titrirenden Metallösung nicht mehr, wie oben angegeben, auf das Schwefelzink reagirt, d. h. bis alles Kupfer gefällt ist. — Man notirt die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelnatriumlösung und berechnet daraus den Kupfergehalt. Nun fährt man fort Schwefelnatriumlösung zuzusetzen bis die zu titrirende Metallösung eine Spur freies Schwefelnatrium enthält, wovon man sich auf die Art und Weise überzeugt, wie oben bei der Titrirung der Schwefelnatriumlösung für Nickel angegeben wurde. Aus den zur Nickelfällung verbrauchten Cubikcentimetern titrirter Schwefelnatriumlösung wird der Nickelgehalt berechnet.

6) *Titrirung von Kupfer und Zink.*

Man verfährt auf dieselbe Weise wie für Kupfer und Nickel angegeben wurde, nur dass man sich als Indicator für die Ausfällung des Zinks, wie angegeben, besser des Nickelchlorürs bedient.

Die Methode giebt bei genauen Arbeiten für Kupfer Fehlerdifferenzen von höchstens $\frac{1}{4}$ p.C., für Nickel von höchstens $\frac{3}{4}$ p.C. und für Zink von höchstens $\frac{1}{2}$ p.C.

Val Benoit (Lüttich), den 28. April 1863.

LXXVII.

Die Diffusion der Gase, ein Mittel zur Unterscheidung der scheinbaren und wirklichen Dampfdichte chemischer Verbindungen.

Von

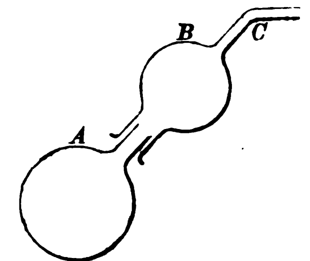
A. Wanklyn und **J. Robinson.**

Die Dichtigkeit des Dampfes, welcher beim Erhitzen einer chemischen Verbindung sich bildet, ist nicht nothwendig das spec. Gew. des Gases dieser Verbindung; bisweilen ist sie nur die mittlere Dichte der Zersetzungsproducte. Einige der bestgekannten Substanzen, wie Schwefelsäurehydrat, Ammoniaksalze und Phosphorchlorid, PCl_5, erleiden beim Verdampfen Zersetzung, und ihre scheinbare Dampfdichte ist daher nichts anderes als die Dampfdichte ihrer Zersetzungsproducte. In solchen Fällen, wo scheinbare Dampfdichte von wirklicher zu unterscheiden ist, machen wir eine Diffusionsanalyse der betreffenden Gase. Diese Methode, Fragen der Art zu beantworten, wurde durch Einen von uns schon vor einiger Zeit vorgeschlagen (s. dies. Journ. LXXXVIII, 337).

Bei der praktischen Ausführung beschlossen wir zunächst, nicht durch ein poröses Diaphragma, sondern nach Graham's ursprünglichem Verfahren durch eine einfache Oeffnung oder ein kurzes Rohr die Diffusion vor sich gehen zu lassen. Abgesehen von den experimentellen Schwierigkeiten, die ein poröses Diaphragma in hohen Temperaturen darbietet, so ist es immer ein unangenehmer Einwand, der gegen die Folgerichtigkeit auf solchem Wege erhaltener Resultate erhoben wird.

Unser Entschluss, poröse Substanzen zu vermeiden, ist keineswegs durch Pebal's Mittheilung über die Diffusion des Salmiakgases durch Asbest erschüttert worden. Denn was ist leichter, als das ein fein vertheiltes Silicat (ein Salz einer Säure von unbegrenztem Sättigungsvermögen) Ammoniaksalze in höherer Temperatur zu zersetzen im Stande sei?

Der zu unseren Versuchen dienende Apparat ist sehr einfach. Er besteht aus zwei Kolben, *A* und *B*, von denen letzterer lose über den Hals des ersteren geschoben ist und ein angeschmolzenes Rohr *c* besitzt. In *A* befindet sich die Substanz, deren Dampfdichte ermittelt werden soll, *B* wird durch das Rohr *c* mit demjenigen Gase gespeist, in welches die Diffusion stattfinden soll. Man lässt das Gas (z. B. trockne Luft) durch *c* fortdauernd in langsamem Strom eintreten, durch den Raum zwischen den beiden Hälsen tritt es aus. Während der Zeit des Versuchs wird der ganze Apparat über der Verdichtungstemperatur des Gases durch ein Luftbad erhalten.



Wenn die Diffusion hinlängliche Zeit gedauert hat, lässt man den Apparat erkalten und analysirt den Inhalt des Kolbens *A*, um zu sehen, ob die Diffusion in der Zusammensetzung des Gases eine Aenderung bewirkt hat.

Wir benutzten als *A* einen Kolben von etwa 500 C.C. Inhalt mit einer Mündung des Halses von 10 Millim. Durchmesser. Die Capacität von *B* war 100 C.C.

Die erste untersuchte Substanz war Schwefelsäure, welche in hoher Temperatur sich in Anhydrid und Wasser zerlegt. Da Wassergas leichter ist als das Gas der wasserfreien Schwefelsäure, so musste ersteres schneller diffundiren als letzteres, also musste der Rückstand an wasserfreier Schwefelsäure reicher werden nach beendigter Diffusion.

In einem Versuche wandten wir eine Säure an, welche aus

95 Th. erstem Hydrat $\dot{H}\dddot{S}$ und
5 „ Wasser

bestand. Nach einstündiger Diffusion bei etwa 520° C. bestand die rückständige Säure aus

60 Th. erstem Hydrat und
40 Th. wasserfreier Schwefelsäure.

In einem zweiten Versuch benutzten wir eine Säure, welche

99 Th. erstes Hydrat,
1 „ Wasser

enthielt und der Rückstand nach einer kürzeren Diffusion bei 445° C. bestand aus

75 Th. erstem Hydrat,
25 „ wasserfreier Schwefelsäure.

In beiden Versuchen enthielt der Rückstand von der Diffusion einen Antheil Krystalle und bestand ausserdem aus stark rauchender Säure.

Unsere nächsten Versuche umfassten das Phosphorchlorid, welches sich in der Hitze in Phosphorchlorür und Chlor zersetzt. Das angewandte Chlorid enthielt 84,67 p.C. Chlor (es sollte 85,13 enthalten), und gab mit Jodkaliumlösung, und Kleister keine blaue Färbung, auch fällte es Sublimatlösung nicht (war also frei von Phosphorchlorür).

Beim ersten Versuch diffundirten wir es $\frac{3}{4}$ Stunden lang bei etwa 300° C. in eine Kohlensäureatmosphäre. Der Rückstand von der Diffusion, in Wasser gelöst und mit Quecksilberchlorid und etwas Salzsäure versetzt, gab 0,0175 Grm. Calomel.

Beim zweiten Versuch dauerte die Diffusion 2 Stunden bei etwa 300° C., und der Betrag an Calomel im Rückstand war 0,0285 Grm.

Die Bildung von Quecksilberchlorür findet nur in der Anwesenheit von Phosphorchlorür ihre Erklärung, überdiess wurde in dem entweichenden Gas freies Chlor aufgefunden. Lässt man Phosphorchlorid in Luft statt in Kohlensäure diffundiren, so tritt Oxydation ein und der Rückstand fällt Quecksilberchloridlösung nicht.

Wir sind mit der Fortsetzung dieser Versuche beschäftigt und werden in Kurzem die Resultate davon, betreffend die Dämpfe verschiedener Substanzen, mittheilen.

Heidelberg, den 5. März 1863.

LXXVIII.
Notizen.

1) Ueber das Bibromtyrosin.

Das Tyrosin vereinigt sich nach E. v. Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 281) direct leicht mit Brom, wenn man beide unter einer Glocke neben einander stellt. Es entwickelt sich Bromwasserstoff und das völlig mit Brom gesättigte Tyrosin ist gelblichkrystallinisch und besteht bei 100° getrocknet aus bromwasserstoffsaurem Bibromtyrosin. Dieses Salz löst sich leicht in kaltem Wasser, zersetzt sich aber in kochendem, indem das schwerlöslichere Bibromtyrosin sich ausscheidet.

Dieses bildet aus concentrirten Lösungen feine glänzende weisse Nadeln, aus verdünnten durchsichtige glasglänzende Prismen des rhombischen (zweigliedrigen) Systems, welche an der Luft Wasser verlieren und matt werden. Es besteht aus $C_{18}H_9Br_2NO_6 + 4\dot{H}$ und giebt seinen Wassergehalt bei 120° vollständig ab. Von Wasser bedarf es zu seiner Lösung 26 Th. kochendes und 218 Th. von 16° C., die Lösung schmeckt bitterlich und reagirt sauer. In Weingeist löst es sich schwer, in Aether gar nicht; dagegen leicht in den ätzenden und kohlensauren Alkalien, in Salzsäure, Essigsäure, Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure. Mit concentrirter Salpetersäure verwandelt es sich in Binitrotyrosin, welches sich in goldgelben Blättchen ausscheidet, schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löst und mit Baryt die bekannte granatrothe Verbindung liefert. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit braunrother Farbe und giebt mit Kalk neutralisirt die Piria'sche Tyrosinreaction.

Erhitzt man das Bibromtyrosin über 120°, so bräunt es sich, bläht sich auf und verbrennt unter dem Geruch von Phenylverbindungen.

Natriumamalgam entzieht dem Bibromtyrosin seinen Bromgehalt vollständig, Silberoxyd oder Silber nicht.

Das Bibromtyrosin ist wie das Tyrosin bald Base bald Säure, es verbindet sich mit Säuren, wie mit Metalloxyden, aber leichter lassen sich die Verbindungen mit Säuren rein darstellen.

Die Verbindungen mit Alkalien und Erden sind zu leicht löslich, als dass man sie krystallisirt erhalten könnte, und die schwer lösliche Bleiverbindung ist ein Gemisch. Unter den Verbindungen mit Metalloxyden sind nur die mit Silberoxyd leicht rein zu gewinnen.

Das *Bibromtyrosin-Silber* existirt in zweierlei stöchiometrischen Verhältnissen. Versetzt man eine concentrirte Lösung von Silbernitrat mit einer gesättigten ammoniakalischen von Bibromtyrosin, so fällt ein krystallinischer weisser Niederschlag $C_{18}H_7Ag_2Br_2NO_6 + 4\dot{H}$, der bei 100° wasserfrei wird und mit Salpetersäure in Bromsilber und Binitrotyrosin sich zerlegt.

Das Filtrat von der Darstellung dieser Silberverbindung liefert bei Neutralisation mit Salpetersäure einen neuen Niederschlag, der wahrscheinlich die Verbindung $C_{18}H_8AgBr_2NO_6$ im Gemenge mit der ersteren enthält.

Schwefelsaures Bibromtyrosin krystallisirt in sternförmig gruppirten Prismen $(C_{18}H_9Br_2NO_6)_2S_2O_6 + 2\dot{H}$ aus einer mit der Base kalt gesättigten verdünnten Schwefelsäure bei freiwilligem Verdunsten. Die Krystalle lösen sich in Wasser und Weingeist, röthen Lakmus und sind wasserfrei.

Bromwasserstoffsaures Bibromtyrosin erhält man entweder direct oder auf die oben beschriebene Weise bei der Darstellung des Bibromtyrosins. Das Salz ist wasserfrei, schmeckt sauer, löst sich in Wasser und Weingeist und kann, wenn zuvor gut lufttrocken gemacht, ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden; anderenfalls zersetzt es sich. Es besteht aus $C_{18}H_9Br_2NO_6HBr$.

Salzsaures Bibromtyrosin bereitet man auf directe Weise. Es besteht aus $C_{18}H_9Br_2NO_6HCl + 3\dot{H}$, verliert sein Wasser bei 120° und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das vorhergehende Salz.

---

2) Ueber die Löslichkeit des Stärkemehls und sein Verhalten zum polarisirten Licht

hat W. Kabsch (Zürich 1862) eine Arbeit veröffentlicht, deren Hauptresultate der Verf. mit folgenden Worten selbst zusammenfasst:

1) Durch Einwirkung von Wärme auf die Stärkekörner werden in den Polarisationserscheinungen derselben gewisse Veränderungen hervorgebracht.

2) In Beziehung auf die Farbenänderung einer senkrecht zur optischen Axe geschliffenen Bergkrystallplatte beim Drehen des Zerlegers verhalten sich Stärkekörner wie Cellulose unter Umständen theils rechtsdrehend, theils linksdrehend.

3) Die Bezeichnungen, optisch positiv und optisch negativ, sind der mannigfachen, keiner Gesetzmässigkeit unterworfenen Ausnahmen und Unregelmässigkeiten wegen nur mit grösster Einschränkung zu gebrauchen.

4) Die doppeltbrechenden Eigenschaften thierischer und pflanzlicher Körper werden allerdings durch eine bestimmte reihenweise Anordnung der Moleküle bedingt, dieselbe ist aber nicht so regelmässig, dass man, wie bei den Krystallen, von gesetzmässig verlaufenden optischen Axen sprechen kann.

5) Es giebt eine Anzahl Körper, die die Stärke in der Kälte schon stark aufquellen, ohne sie zu lösen. Diess sind namentlich sämmtliche leichter löslichen Haloidsalze; andere Salze verhindern die Kleisterbildung mehr oder weniger je nach der Concentration der Lösung.

6) Durch Glycerin wird nach anhaltendem Erhitzen die Stärke vollkommen in Lösung übergeführt, aus welcher sie durch Weingeist wieder niedergeschlagen werden kann, aber nicht mehr mit ihren alten Eigenschaften, sondern als eine lösliche Modification, welche mit Delffs Amylogen identisch zu sein scheint.

7) Die Stärke löst sich in Speichel und anderen Fermenten vollkommen auf.

8) Man ist nicht berechtigt anzunehmen, dass die Stärke aus zwei verschiedenen Stoffen bestehe, von denen

der eine, die eigentliche Stärkesubstanz, in Speichel (Nägeli, v. Mohl), in verdünnten Säuren (Melsens) und beim Zerreiben in kaltem Wasser (Reinsch, Jessen, Delffs etc.) löslich sein soll, während der andere (Cellulose nach Nägeli oder Farinose nach v. Mohl) in obigen Medien für unlöslich gehalten wird.

9) Die Stärke muss vorläufig als nur aus einem Stoffe von der empirischen Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$ bestehend betrachtet werden. Sie zeigt sich dem Auge unter dem Mikroskop zuerst als sehr kleine solide Körner von einer scheinbar körnigen Masse, welche während des Wachsthums mehr oder weniger sich verdichtet und in Schichten absetzt. Diese Schichten und namentlich die äusserste und dichteste Schicht widerstehen allen Angriffen chemischer Agentien länger und kräftiger als die weniger dichte Bildungsmasse, von der sie überall umgeben und vollständig durchdrungen sind.

---

3) Asparagin in der Schwarzwurzel.

Aus der Wurzel von *Scorzonera hispanica* hatte Leykauf Krystalle erhalten, welche Klincksieck auf v. Gorup's Veranlassung analysirte und für Asparagin erkannte, womit sie auch äusserlich die vollständigste Aehnlichkeit hatten (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 291).

Directe Versuche ergaben, dass vermittelst der Dialyse sich aus dem Extract der Schwarzwurzel leicht Asparagin gewinnen lässt und die Ausbeute (6 Grm. aus 2 Pfd. frischer Wurzel) ist so reichlich, dass jene Wurzel zur Gewinnung des Asparagins aus ihr empfohlen werden kann.

---

4) Ueber das Anilinroth.

Erhitzt man nach G. Delvaux (*Compt. rend. t. LVI, p.* 445) während 6—8 Stunden auf ungefähr 150° C. ein Gemisch aus trocknem salzsauren Anilin und Anilin (gleiche Aequivalente), so bildet sich eine gewisse Menge Fuchsin

(in diesem Falle salzsaures Rosanilin), welches durch Wasser aus der Masse ausgezogen werden kann. Man kann das Gemisch bereiten aus käuflicher Salzsäure und Anilin; das Anilinroth entsteht, wenn das Wasser durch Erhitzen entfernt ist.

Uebrigens geben alle Salze des Anilins beim Erhitzen mit Anilin auf 150° Fuchsin (Rosanilinsalze). Das trockne schwefelsaure Anilin wird beim Erhitzen auf 200—220° blauschwarz und die Masse giebt an Wasser gleichfalls Fuchsin ab (schwefelsaures Rosanilin in diesem Falle).

Durch eine merkwürdige Reaction erhielt der Verf. bedeutende Mengen Farbstoff. Man mischt trocknes salzsaures Anilin mit Sand, Flusspath, gelatinöser Kieselsäure oder anderen indifferenten Körpern, erhitzt 3 Stunden auf 180° und zieht mit Wasser den Farbstoff aus. Noch reicher ist die Ausbeute, wenn man 1 Aeq. trocknes salzsaures Anilin mit dem 10fachen Gewicht trocknen Sand und 1 Aeq. Anilin mischt und während 15 Stunden auf 110—120°, oder während 5—6 Stunden auf 150° oder noch besser während 2—3 Stunden auf 180° erhitzt. Man zieht den Farbstoff mit kochendem Wasser aus, der schwarze unlösliche Rückstand löst sich mit rother Farbe in Alkohol, er enthält daher noch Farbstoff und man kann auch diesen gewinnen, wenn man den Rückstand mit einem Alkali (Ammoniak, Natron, Kalk) behandelt und dann durch eine Säure sättigt; die anfangs farblose Flüssigkeit wird dadurch roth.

5) Ueber arsenhaltigen Schwefel der Solfataren bei Neapel, sowie über die Darstellung des Selens

macht T. L. Phipson (*Compt. rend. t. LV, p.* 108) folgende Mittheilungen:

Der arsenhaltige Schwefel ist orangegelb und theilweise löslich in Schwefelkohlenstoff (verschieden vom krystallisirten sicilianischen Schwefel, der sich völlig in diesem Mittel löst). Er enthält Selen und Arsenik, letzteres in grosser Quantität. Die Analyse gab:

Schwefel	87,600
Arsen	11,162
Selen	0,264
	99,026

oder richtiger:

Schwefel	80,458
Schwefelarsen AsS_3	18,304
Selen	0,264
	99,026

In der Hitze ist derselbe bis auf eine Spur einer schwarzen Substanz flüchtig, die unlöslich in Salpetersäure ist und vor dem Löthrohr Kieselsäurereaction giebt.

Von 87,600, dem Totalgehalt an Schwefel in dieser Substanz, lösen sich 64,26 leicht in Königswasser, die übrigen 23,34 Theile selbst nicht nach zweistündigem Kochen damit.

Um Selen aus diesem Schwefel zu gewinnen, löst man in Königswasser, filtrirt die verdünnte Lösung vom Ungelösten ab und setzt einige Krystalle von schwefligsaurem Natron zu, bis deutlicher Geruch nach schwefliger Säure auftritt. Nach Verlauf von 48 Stunden ist alles Selen als rosenrothes Pulver gefällt. Der Verf. erhielt so 0,3—0,4 p.C. Selen vom angewendeten Schwefel. Wenn man statt die Substanz mit Königswasser zu oxydiren sie mit kohlensaurem Natron und Salpeter schmilzt, so erhält man nicht alles Selen.

---

6) Neue Siliciumverbindungen.

Beim Schmelzen von Chlorcalcium und Fluorkieselnatrium mit kleinen Stücken Natriums erhielt Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 255) eine Verbindung von *Calcium* mit *Silicium*, welche dunkeleisenschwarze, graphitähnliche, halbmetallglänzende cylindrische Säulchen bildete, gleich gewissen Glimmerkrystallen. Diese liessen sich senkrecht auf ihre Längsaxe in eine grosse Anzahl dünner Scheibchen zerdrücken, welche in Luft und Wasser unveränderlich sind. Salzsäure greift dieselben unter heftiger Wasserstoffentwickelung an und verwandelt sie mit Beibehaltung der Form in eine schwefelgelbe Substanz.

Diese scheint das *Hydrat* eines neuen *Siliciumoxyds* zu sein. Die kleinen schwefelgelben durchscheinenden Blättchen werden feucht, an der Luft nach und nach weiss, entzünden sich beim schwachen Erhitzen und verbrennen mit leuchtender Flamme zu einem Gemenge von Kieselsäure und amorphem Silicium. In einer Röhre erhitzt entwickeln sie selbstentzündliches Kieselwasserstoff und hinterlassen Kieselsäure und amorphes Silicium in dunkelbraunen Blättchen.

Mit verdünntem Ammoniak zersetzen sie sich unter Aufschäumen und Wasserstoffentwickelung in gelatinöse Kieselsäure, mit concentrirtem Ammoniak entzünden sie sich. Ebenso mit Natronlauge. Flussäure greift sie nicht an.

---

7) Wirkung der Terpentinöldämpfe auf Menschen und Thiere.

Chevreul (*Compt. rend. t. LIII, p.* 111) berichtet über einige Versuche Leclaire's diesen Gegenstand betreffend Folgendes:

Leclaire schloss Thiere in 1 Cub.-Meter grosse Kästen ein, die mit durch Terpentinöl verdünnter Bleiweiss- oder Zinkweissölfarbe ausgestrichen waren. Es zeigte sich: 1) dass die Thiere nicht wesentlich litten, wenn ein Luftstrom durch den Raum ging, 2) dass sie dagegen litten in den ersten 12 Stunden, wenn der Luftzutritt abgeschlossen wurde, sie sich aber allmählich wieder erholten und keines der Dauer der Versuche unterlag, 3) dass kein Thier in den Kästen litt, nachdem die Oelfarbe trocken war.

Der Verf. schliesst daraus, dass die Dämpfe von Terpentinöl, wie sie durch Oelfarbenanstriche in Wohnungen ausgehaucht werden, weder für die Maler, noch für Personen, die in solchen Räumen wohnen, schädlich sind, wenn ein Luftstrom in dem Raum existirt, und dass der Anstrich nach dem Trocknen selbst bei Mangel an Luftwechsel ungefährlich ist.

Leclaire fand ferner, dass die von frischen Oelfarbenanstrichen verbreiteten Dämpfe von destillirtem Wasser ab-

der Säuren unter ähnlichen Umständen verhalten. Nachstehend ist zunächst die Einwirkung der metallischen Oxyde auf die Chlorüre des Acetyls und Benzoyls beschrieben, während die Wirkung der Sulfüre auf dieselben Körper später beschrieben werden soll.

Wenn man Chloracetyl auf gelöschten und dann geglühten Kalk giesst, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein; der Kalk kann bei Anwendung von zu viel Flüssigkeit sogar zum Glühen kommen. Bleioxyd wirkt dagegen auf Chloracetyl selbst bei 100 oder 150° nur schwach ein, während der Aetzbaryt in seiner Wirkung zwischen beiden Oxyden steht.

Schliesst man gleiche Aequivalente von Chloracetyl und wasserfreiem Baryt in zugeschmolzenen Röhren ein, so beginnt die Reaction schon in der Kälte und ist bei mehrstündigem Erwärmen im Wasserbade vollendet. Bei der Destillation des Inhalts der Röhren steigt das Thermometer rasch und bleibt bald bei 137° stationär. Die übergegangene Flüssigkeit hat alle Eigenschaften der wasserfreien Essigsäure. 0,417 Grm. gaben 0,711 Kohlensäure und 0,220 Wasser oder C = 46,9 p.C., H = 5,9 p.C., berechnet C_4 = 47,1 und H_3 = 5,8 p.C.

Bleioxyd reagirt auf Chlorbenzoyl bei 150°; aber auch auf dieses Chlorür wirkt der Aetzbaryt am regelmässigsten. Erhitzt man gleiche Aequivalente beider auf 140—150°, so ist die Reaction nach ungefähr 20 Stunden beendigt. Die Flüssigkeit aus den noch warmen Röhren genommen erstarrt zur krystallinischen Masse, während man gleichzeitig die Bildung grosser Mengen von Chlorbaryum beobachtet. Die Krystalle destilliren über 300° und haben alle Eigenschaften der wasserfreien Benzoësäure. 0,358 Grm. Substanz gaben 0,973 Kohlensäure und 0,141 Wasser, entsprechend:

		Berechnet.	
C	74,1	C_{14}	74,3
H	4,4	H_5	4,4

Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt:

$$C_{14}H_5O_2Cl + BaO = C_{14}H_5O_3 + BaCl.$$

Man muss aber nach Gerhardt in dieser Reaction zwei vollständig getrennte Phasen unterscheiden. In der ersten entsteht Chlorbaryum und benzoësaurer Baryt, während in der zweiten das Chlorbenzoyl auf den entstandenen benzoësauren Baryt wirkt und Benzoësäureanhydrid austreibt.

Zum Gelingen dieser Versuche ist es nöthig, einen Ueberschuss der Oxyde zu vermeiden, weil dieser die wasserfreien Säuren zersetzen würde.

10) Bereitung des Salpetersäureäthers.

Nach J. Persoz (*Compt. rend. t. LV, p.* 571) kann man dabei die Anwendung des Harnstoffs umgehen, wenn man absoluten Alkohol auf rauchende Salpetersäure einwirken lässt. Die hierbei unter den gewöhnlichen Umständen immer eintretende Explosion wird bei dem Verfahren des Verf. vermieden, und man ist im Stande in 5—6 Minuten eine ziemliche Menge dieses Aethers darzustellen, wenn man höchst concentrirte Salpetersäure anwendet, die vollkommen frei von Schwefelsäure, Salzsäure und Salzen ist, und die durch Einleiten von Luft bei 35—40° von aller salpetrigen Säure befreit wurde. Sie wird hierbei farblos wie Wasser.

Von dieser Säure giesst man 2 Th. in eine mit Kältemischung umgebene Platinschale und lässt, wenn die Säure vollständig abgekühlt ist, aus einer feinen Pipette in kleinen Tropfen 1 Th. absoluten Alkohol unter Umrühren zutröpfeln. Ist die Mischung vollendet, so ist die Aetherbildung geschehen. Man fügt nun ein Stück Eis zu, welches, indem es sich löst, die überschüssige Säure aufnimmt, ohne dabei Wärme zu entwickeln, wodurch der Aether zersetzt würde.

Trotz aller Vorsicht erfolgt manchmal der Alkoholzusatz zu rasch und es findet eine Oxydation statt. In diesem Fall tritt schwache Entwickelung rother Dämpfe ein [illegible] durch das Innere der Schale roth erscheint. Man [illegible] dann schnell den Process unterbrechen, indem man [illegible] in den Tiegel ein Stück Eis wirft, um den schon gebildeten Aether zu retten.

Hat man mehrere Quantitäten Alkohol auf solche Weise ätherificirt, so vereinigt man die Producte und wäscht und reinigt den Aether nach dem gewöhnlichen Verfahren. Der Verf. ätherificirt auf diese Weise in einem Platingefäss von 100 C.C. Inhalt jedes Mal 20 Grm. Salpetersäure.

---

11) Anwendung der schwefligen Säure und ihrer Salze in der Zuckerfabrikation.

Nach A. Reynoso (*Compt. rend. t. LV, p.* 575) wird der zweifach-schwefligsaure Kalk auf Cuba entweder direct bei der Zuckerfabrikation angewendet, oder man leitet schweflige Säure in dem mit Kalk gesättigten Zuckerrohrsaft. Die Resultate sind sehr befriedigend, wenn man stets in alkalischer Flüssigkeit arbeitet und nicht wie Melsens vorgeschlagen hat, mit viel Bisulfit und nicht genug Kalk. Der zweifach-schwefligsaure Kalk verhindert die Gährung, entfernt gewisse Substanzen, entfärbt die Säfte und zersetzt andere Substanzen, welche durch Kalk, Wärme oder Knochenkohle kaum zu entfernen wären. Diese Reactionen finden nur statt in Folge einer Oxydation des Bisulfits, und diese geht offenbar leichter in alkalischer Flüssigkeit vor sich; um aber gewisse Substanzen durch Kalk zu entfernen, ist auch genügende Menge des letzteren nöthig. Reynoso empfiehlt die Anwendung des schwefligsauren Kalks mit überschüssigem Kalk angelegentlichst für die Rübenzuckerfabrikation.

Payen erinnert daran, dass Périer und Possoz mit Erfolg die Anwendung der neutralen Sulfite ($\frac{1}{2}$ pro Mille neutrales oder etwas alkalisches Natronsalz) in der Zuckerfabrikation eingeführt haben (Patent vom 1. April 1861).

Dagegen theilt F. C. Calvert (*Compt. rend. t. LV, p.* 658) mit, dass bei seinen bereits vor 10 Jahren angestellten Versuchen über die Anwendung der Sulfite und der schwefligen Säure in der Zuckerraffinerie sich gezeigt habe, dass die Sulfite den Melassen einen salzigen Geschmack ertheilen, der von Salzen der Essigsäure und an-

deren Säuren herrührt, dass dagegen die schweflige Säure diese Nachtheile nicht zeigt, ja sogar Vortheile darbietet, indem sie die Gährung der Säfte während des Raffinirens, sowie das Färben des Syrups während der Concentration in der Leere verhindert. Sein Verfahren ist folgendes: Zu 100 Liter Syrup, wie er von den Kohlenfiltern läuft, werden 2 Liter schweflige Säure gesetzt, eine Menge, welche genügt, den Syrup bis zum Augenblick des Concentrirens in der Leere vor Gährung zu schützen. Die Färbung des Syrups während der Concentration wird durch die schweflige Säure bedeutend vermindert und nach der Concentration ist alle Säure entwichen.

Zur Darstellung der schwefligen Säure verbrennt der Verf. Schwefel in einem kleinen Ofen, von wo aus das Gas durch abgekühlte Röhren in eine Reihe hölzerner Gefässe tritt, die mit durch Salzsäure ausgezogenen und gut gewaschenen Bimsteinstücken gefüllt sind, über welche eine zur Absorption genügende Menge Wasser läuft.

---

12) Neue Methode der Fabrikation der Salpetersäure.

F. Kuhlmann, Sohn, machte darüber (*Compt. rend. t. LV, p.* 246) folgende Mittheilung:

1) Wirkung des Chlormangans und verschiedener anderer Chlorüre auf salpetersaures Natron. Wenn man Natronsalpeter mit Chlormangan zersetzt, so entsteht ausser einer grossen Menge Salpetersäure oder condensirbarer salpetriger Gase, Manganoxyd, welches so reich an Sauerstoff ist, dass es von Neuem zur Chlorfabrikation dienen kann.

Die Reaction zwischen Chlormangan und salpetersaurem Natron beginnt ungefähr bei 230°. Die Zersetzung geschieht nach der Gleichung:

$$5.MnCl + 5.NaO, NO_5 = \begin{Bmatrix} 2.Mn_2O_3 + MnO_2 \\ \text{oder} \\ 3.MnO_2 + 2.MnO \end{Bmatrix} + 5.NaCl$$
$$+ 5.NO_4 + 2O.$$

Das Gemenge von NO_4 und O bildet sich in den Condensationsgefässen mit vorhandenem Wasser zu Salpetersäure

um. Der Ueberschuss des NO_4 geht in NO_5 und NO_2 über. Ist die Luft in dem Apparate hinreichend, um alle NO_2 in NO_4 überzuführen, so wiederholt sich die erste Reaction, ist sie nicht genügend, so löst sich das NO_2 in der Salpetersäure und der Ueberschuss desselben entweicht in die Luft. Zahlreiche Versuche in irdenen Retorten gaben dem Verf. im Mittel 125—126 Th. Salpetersäure von 35° aus 100 Th. salpetersaurem Natron, d. i. eine Ausbeute, welche der nach dem gewöhnlichen Verfahren (127—128 von 100) sehr nahe kommt.

Auch Versuche mit anderen Chlorüren wie Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink gaben sehr hübsche Resultate; es entsteht mit diesen und salpetersaurem Natron augenblicklich Salpetersäure und Chlornatrium, oder Calcium-, Magnesium-, Zinkoxyd.

2) Wirkung gewisser Sulfate auf die alkalischen Nitrate. Zahlreiche Versuche zeigten, dass metallische Sulfate, selbst diejenigen, welche in keiner Reaction die Rolle einer Säure spielen und sehr beständig sind, die in Rede stehende Zersetzung veranlassen. Das schwefelsaure Manganoxydul zersetzt das salpetersaure Natron, indem es ähnliche Resultate wie das Chlormangan liefert; das schwefelsaure Natron ersetzt in den Producten der Reaction das Chlornatrium, und die Ausbeute an Salpetersäure ist wesentlich dieselbe. Aehnlich wirken schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaure Magnesia und selbst schwefelsaurer Kalk.

Diese letzte Reaction gestattet gewissermaassen eine directe Benutzung der Schwefelsäure des Gypses, sie findet aber nur bei ziemlich hoher Temperatur statt, und man erhält nur 90 p.C. Salpetersäure von 35° aus 100 Natronsalpeter. Der Rückstand ist ein Gemenge von schwefelsaurem Natron und Gyps.

3) Wirkung einiger Metalloxyde, der Thonerde und der Kieselsäure auf die Nitrate. Der Verf. hat schon vor Wöhler's Entdeckung, dass beim Erhitzen von Braunstein und salpetersaurem Natron an der Luft kein mangansaures wohl aber eine grosse Menge ätzendes Natron gebildet wird, ähnliche Versuche in Bezug auf die Salpetersäure-

gewinnung gemacht. Er hat gefunden, dass Manganoxyd von schwachem Gehalt, z. B. 42° mit salpetersaurem Natron gemengt die Zersetzung in erhöhter Temperatur erleichtert und 70—90 p.C. Salpetersäure aus 100 Nitrat, während das Nitrat allein nur 10—15 p.C. Säure giebt. Das Manganüberoxyd hat nicht dieselbe Fähigkeit, sich des Sauerstoffs der Nitrate zu bemächtigen, indem es die Zersetzung weniger leicht bedingt. Bei Anwendung von Manganoxydul vermindert sich die Ausbeute an Salpetersäure, da eine zu grosse Quantität Sauerstoff durch das Mangan gebunden wird.

---

13) Ueber die brennbaren Gase, welche aus den Spalten der Lava von 1794

bei Torre del Greco nach der letzten Eruption des Vesuvs am 8. Decbr. 1861 entwichen, berichten Ch. Deville, Le Blanc und F. Fouqué (*Compt. rend. t. LV, p.* 75) Folgendes:

Es wurde Gas gesammelt: 1) am 23. Decbr. 1861 am Meeresufer; 2) an demselben Tage 10—15 Meter vom ersten Orte; 3) am 1. Jan. 1862 200 Meter vom Meeresufer.

Das Gas zeigte keinen wesentlichen Geruch, ammoniakalisches Kupferchlorür absorbirte nichts (kein Kohlenoxyd, Acetylen etc.)*), und hinterliess nach Behandlung mit Kali und Pyrogallussäure nach Abzug des Stickstoffs eine kleine Menge eines brennbaren Gases, das aus Sumpfgas und Wasserstoff in folgenden Verhältnissen zusammengesetzt war:

1. Gas. $C_2H_4 : H = 1 : 3{,}07$.
2. „ $C_2H_4 : H = 1 : 2{,}60$.
3. „ $C_2H_4 : H = 1 : 2{,}27$.

*) Eine einzige am 5. Febr. am Meeresufer und auf der Lava selbst gesammelte Probe roch stark und ähnlich dem Benzin und überkleidete das Innere der Röhre mit einer kleinen Menge einer bituminösen Substanz. Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Probe Acetylen oder einen anderen Kohlenwasserstoff enthielt, jedoch war die Menge desselben so gering (das Gas enthielt fast 99 p.C. CO_2), dass sie nicht bestimmt werden konnte.

In jedem dieser Gase ist demnach der Wasserstoff in grösserer Menge als das Sumpfgas vorhanden.

Es ist diess der dritte Fall, dass die Gegenwart von Wasserstoffgas in Gasen dieser Art nachgewiesen worden ist. Zuerst fand es Bunsen mit Schwefelwasserstoff in den Solfataren von Island, dann fanden es zwei der Verf. mit Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff in den Borsäure enthaltenden Gasen der Lagunen von Toskana. Der beschriebene Fall ist aber der erste, in welchem freier Wasserstoff in Emanationen nachgewiesen wurde, die direct mit einer eigentlichen Eruption zusammenhängen.

Berichtigungen.

Bd. LXXXI, p. 452, Z. 18 v. u. lies **Untersuchung in der** statt Untersuchung, die in der.
„ 453, Z. 6 v. u. der Anm. lies **, und** statt nur.
„ 454, Z. 14 v. o. lies **nur wenig über** statt nur über.
Z. 3 v. u. der Anm. lies **d. i.** statt oder.
„ 455, Z. 13 v. o. lies **besser** statt schwer.
Z. 10 v. u. lies **sich entziehenden** statt entziehenden.
„ 456, Z. 2 v. o. lies **wie wir** statt wie.
„ 459, Z. 4 v. o. lies **haben** statt hatten.
Z. 1 v. u. des Textes lies **abgeschiedenen Oeles** statt Abgeschiedenen.
„ 465, Z. 21 v. o. lies **eignet;** statt eignet,.
„ 466, Z. 15 v. o. lies **ich mir** statt ich.
Z 31 v. o. lies **wohl aber** statt wohl der.
„ 468, Z. 9 v. o. lies **sauren und** statt sauren.
„ 473, Z. 5 v. o. lies **und that es** statt und.
„ 475, Z. 2 v. o. lies **dem gährenden** statt den gährendem.
Z. 1 v. u. lies **neuen** statt meinen.
„ 481, Z. 14 v. o. lies **herrschte** statt herrscht.
Z. 22 v. o. lies **wie schnell** statt wie.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

